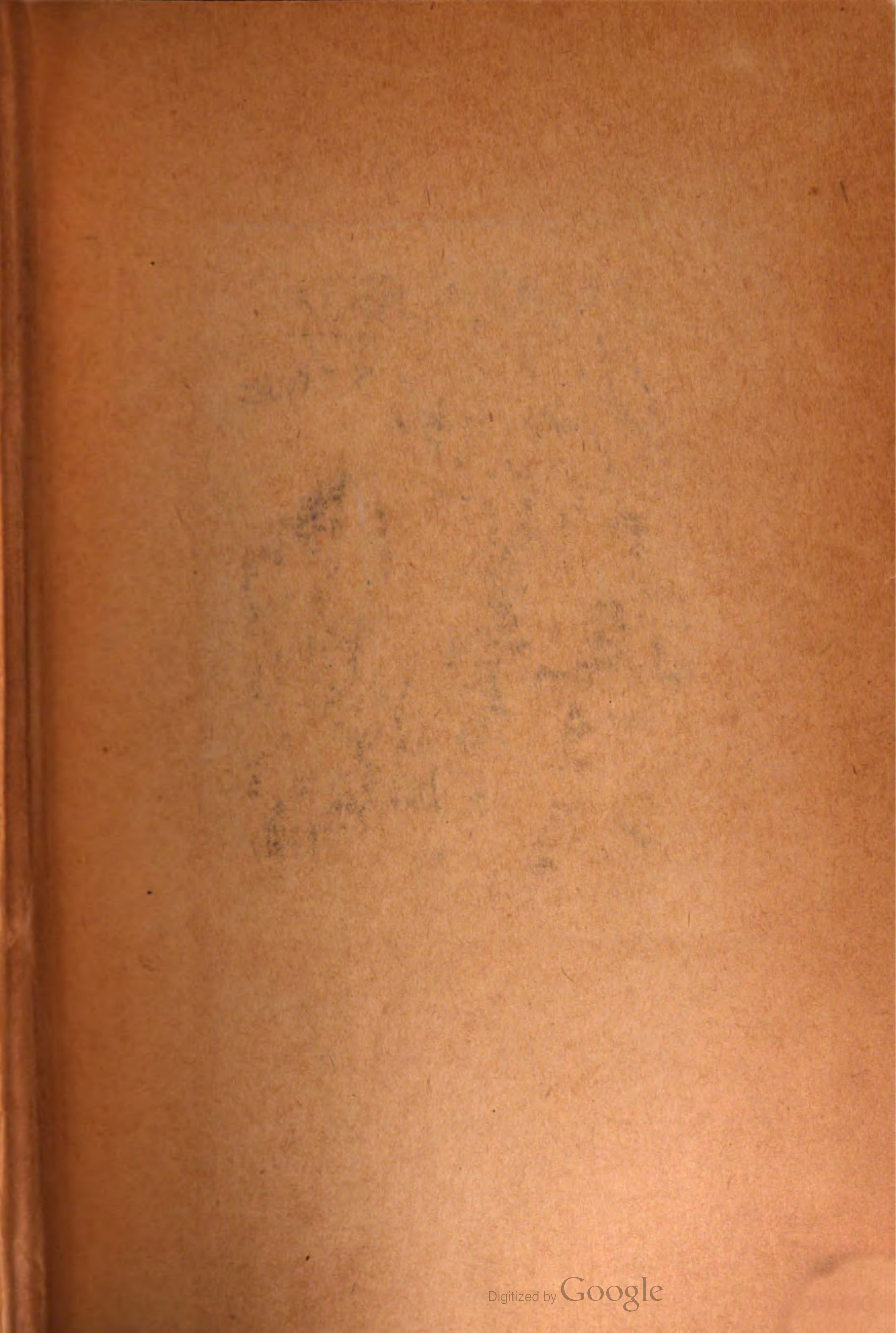
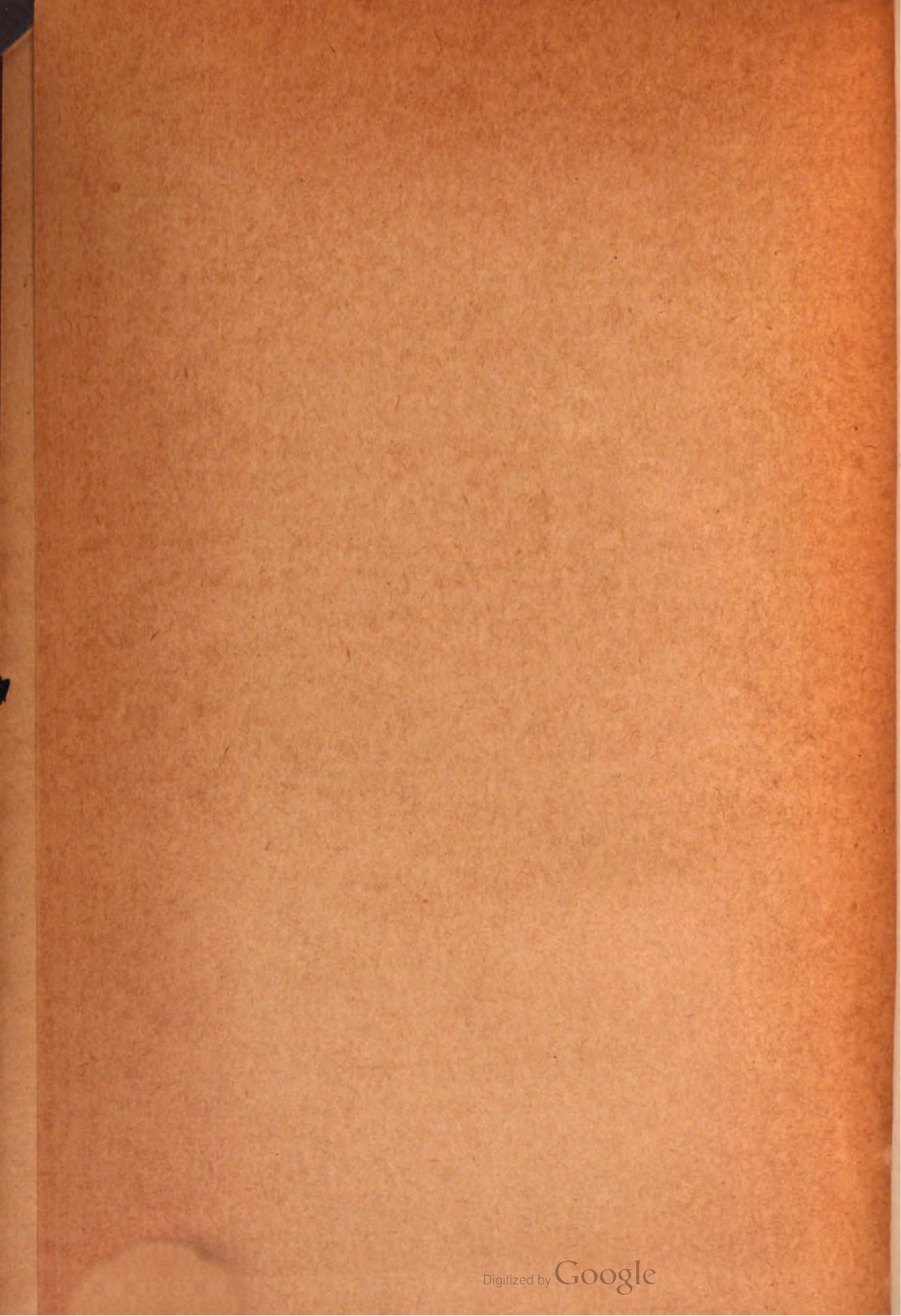

Stanford University Libraries
3 6105 000 719 067







ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

NEUNUNDDREISSIGSTER BAND

Mit 250 Textfiguren

(September — November 1926)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN
1926



Inhalt.

Erstes Heft.

Abgeschlossen am 21. September 1926.

Zweites und drittes Heft.

Abgeschlossen am 2. Oktober 1926.

Viertes Heft.

Abgeschlossen am 8. Oktober 1926.

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 19. Oktober 1926.

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 26. Oktober 1926.

Neuntes Heft.

Abgeschlossen am 9. November 1926.

Zehntes und elftes Heft.

Abgeschlossen am 16. November 1926.

Zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 20. November 1926.

Über die Abhängigkeit des mit Diffusionsluftpumpen erreichbaren Vakuums von der Reinheit des Quecksilberdampfes.

Von **Wilhelm Molthan** in Karlsruhe.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1926.)

Der Einfluß von Verunreinigungen im Dampfstrom einer Diffusionsluftpumpe wird bestimmt. Es werden dem Quecksilberdampf Gase von bekanntem Partialdruck beigemengt. Das erreichte Grenzvakuum ist gleich dem Partialdruck der dem Quecksilberdampf beigemischten Gase. Theoretisch bedeutet dieses Ergebnis eine experimentelle Bestätigung der Gaedeschen Diffusionstheorie. Die Versuche zeigen, daß zur Erzielung eines möglichst hohen Vakuums der Quecksilberdampf keine Spuren von Gasen enthalten darf.

Nach der Gaedeschen Diffusionstheorie[1]) ist die Reinheit des Quecksilberdampfes bei Diffusionsluftpumpen ausschlaggebend für die Höhe des erreichbaren Vakuums. Das hohe Grenzvakuum dieser Pumpen ist nicht durch den Totaldruck des am Diffusionsspalt vorbeiströmenden Quecksilberdampfes, sondern nur durch den Partialdruck bedingt, den die im Dampf enthaltenen Gase besitzen. Eine unmittelbare experimentelle Prüfung dieser Behauptung lag bisher nicht vor. Im folgenden wird untersucht, welche Grenzvakua sich einstellen, wenn dem Quecksilberdampf bekannte Mengen von Luft und Wasserstoff beigemischt werden.

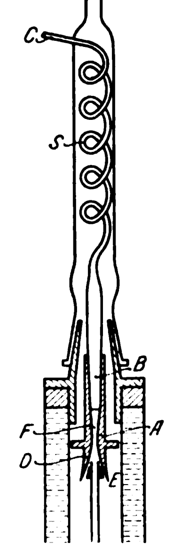


Fig. 1.

Die Versuche wurden an der großen dreistufigen Diffusionsluftpumpe von Gaede (Modell A der Firma E. Leybold's Nachfolger, Köln) durchgeführt. Die oberste Düse D erhielt eine vertikale Durchbohrung F von 4 mm Weite (Fig. 1) und wurde durch ein Ansatzrohr A nach oben verlängert. Die konische Bohrung B in diesem Ansatzrohr war für einen Normalschliff passend gewählt. Vom Normalschliff führte die Leitung als federnde Glasspirale S zu einem bei C angeschlossenen Nadelventil.

Durch Einstellung des Nadelventils konnte eine kleine Menge Luft oder Wasserstoff dem Quecksilberdampfstrom zugeführt werden, so daß aus der Düse D ein Gemisch von Dampf und Luft oder von Dampf und Wasserstoff austrat. Zur Messung des eingelassenen Gasvolumens von

[1]) W. Gaede, ZS. f. techn. Phys. 4, 337, 1923.

Atmosphärendruck wurde die Öffnung des Nadelventils mit einer Gasbürette verbunden. Diese bestand aus einer kalibrierten Kapillare, in der ein bestimmtes Gasvolumen durch einen leicht beweglichen Alkoholfaden abgesperrt war. Bei Kenntnis des Kapillarquerschnittes kann beobachtet werden, welches Luftvolumen V von Atmosphärendruck pro Zeiteinheit durch das Nadelventil hindurchströmt. Die auf diese Weise gemessenen Volumina V ccm/sec sind in der 1. Spalte der Tabellen 1 bis 4 wiedergegeben.

Beimengung von Luft zum Quecksilberdampf.

Tabelle 1.

Einströmendes Volumen V ccm/sec	Grenzvakuum p mm	Partialdruck der Luft p' mm
$21,1 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$
$10,9 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
$5,98 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
$3,85 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$2,15 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$0,94 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$
$3,30 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
$9,50 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 2.

Einströmendes Volumen V ccm/sec	Grenzvakuum p mm	Partialdruck der Luft p' mm
$18,6 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$
$11,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$
$7,70 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
$5,10 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
$3,36 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
$2,30 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
$1,12 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$
$0,90 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$
$2,81 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$5,77 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
$9,32 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
$21,1 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$

Beimengung von Wasserstoff zum Quecksilberdampf.

Tabelle 3.

Einströmendes Volumen V ccm/sec	Grenzvakuum p mm	Partialdruck d. Wasserstoffs p' mm
$20,2 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$
$7,60 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
$3,30 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
$1,45 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$
$2,74 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$5,04 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
$10,5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 4.

Einströmendes Volumen V ccm/sec	Grenzvakuum p mm	Partialdruck d. Wasserstoffs p' mm
$25,5 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$11,7 \cdot 10^{-5}$
$10,5 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
$5,88 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
$3,28 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
$1,45 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$
$3,28 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
$8,35 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$
$20,2 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$

In der 2. Spalte der Tabellen stehen die Grenzvakua, d. h. die Drucke p, die sich im Hochvakuumraum bei gleichmäßigem Einströmen von Luft oder Wasserstoff asymptotisch einstellen. Sie wurden gemessen mit einem großen Mac Leod-Manometer von 500 ccm Kugelinhalt, so daß Drucke in der Größenordnung von 10^{-5} mm Quecksilberdruck noch genau gemessen,

in der Größenordnung 10^{-6} mm Quecksilbersäule noch hinreichend genau abgeschätzt werden konnten.

Die für p erhaltenen Werte zeigen, daß der Druck um so höher, das Grenzvakuum also um so schlechter ist, je mehr Gas dem Quecksilberdampf zugeführt wird. Wurde der Gasstrom V abgestellt, so sank der Druck p unterhalb 10^{-6} mm Quecksilbersäule, d. h. die Pumpe gab ein gutes Hochvakuum, sobald der Quecksilberdampf gasfrei war.

Jede Versuchsreihe wurde in der Weise durchgeführt, daß für den nächstfolgenden Meßpunkt die Gaszufuhr verringert wurde, bis die Meßgrenze des Manometers erreicht war. Für die weiteren Meßpunkte wurde die Gaszufuhr dann wieder gesteigert. Wie aus den ersten und letzten Zeilen der einzelnen Tabellen hervorgeht, wird auf beiden Wegen für dieselben Einlaßvolumina V asymptotisch das gleiche Grenzvakuum p erreicht.

Aus dem vom Nadelventil bei C (Fig. 1) eingelassenen Gasvolumen V kann der Partialdruck des Gases im Quecksilberdampfstrom ermittelt werden, wenn man bedenkt, daß die eingelassene Gasmenge gleich der aus der Dampfdüse D ausströmenden Gasmenge ist. Die vom Nadelventil pro Sekunde eingelassene Gasmenge ist bestimmt durch das an der Bürette abgelesene Volumen V, den Atmosphärendruck b und die absolute Temperatur T. Die aus der Dampfdüse austretende Gasmenge ist gegeben durch den Querschnitt q der Austrittsöffnung, die Austrittsgeschwindigkeit v, die Temperatur T' und den Partialdruck p' an der Düsenöffnung. Die Gleichheit beider Gasmengen ergibt für den Partialdruck p' die Bestimmungsgleichung

$$\frac{V \cdot b}{T} = \frac{q \cdot v \cdot p'}{T'}.$$

Es ist hierin zu setzen $b = 750$ mm, $T = 293$, $T' = 395$, $q = 7{,}7\ \mathrm{cm}^2$.

Die Geschwindigkeit v des Gases muß gleich der Austritts geschwindigkeit des Quecksilberdampfes sein, durch den das Gas mitgenommen wird. Wie Verfasser früher[1]) gezeigt hat, kann bei gut konstruierten konischen Düsen die Ausströmungsgeschwindigkeit von Quecksilberdampf bis zum thermodynamisch größtmöglichen Wert von 288 m/sec ansteigen. Da die Abmessungen der Düse D empirisch so abgeglichen sind, daß die Saugwirkung ein Optimum ist, wird die Dampfgeschwindigkeit in der genannten Größenordnung liegen. Setzen wir dementsprechend $v = 288$ m/sec in obige Gleichung ein, so erhalten wir die in den letzten

[1]) W. Molthan, Phys. ZS. **26**, 716, 1925; ZS. f. techn. Phys. **7**, Heft 8 u. 1926.

Spalten der Tabellen 1 bis 4 angegebenen Werte für den Partialdruck p des Gases im Quecksilberdampf. Nach der Diffusionstheorie hängt das Grenzvakuum p einer Diffusionsluftpumpe nicht vom Totaldruck des Dampfstromes, sondern vom Partialdruck p' des im Dampfstrom enthaltenen Gases ab. Tatsächlich stimmen auch bei allen Versuchen in den Tabellen 1 bis 4 die Werte für p und p' befriedigend überein. Dies Resultat ist theoretisch von großer Bedeutung: Es zeigt, daß die Wirkung der Pumpe in einem Ausgleich der Partialdrucke der Gase im Hochvakuumraum und im Dampfstrom besteht, d. h. ein Diffusionsvorgang ist und nicht auf irgend einem hypothetischen Injektoreffekt, Kondensationseffekt, Nebelbildung, Parallelstrahlbildung u. dgl. beruht [1]).

Die Zahlenwerte der Tabellen 1 bis 4 sind der besseren Übersicht wegen in Fig. 2 graphisch eingetragen. Die Abszissen geben das eingelassene Volumen V, die Ordinaten die Drucke p bzw. p'. Die Meßpunkte

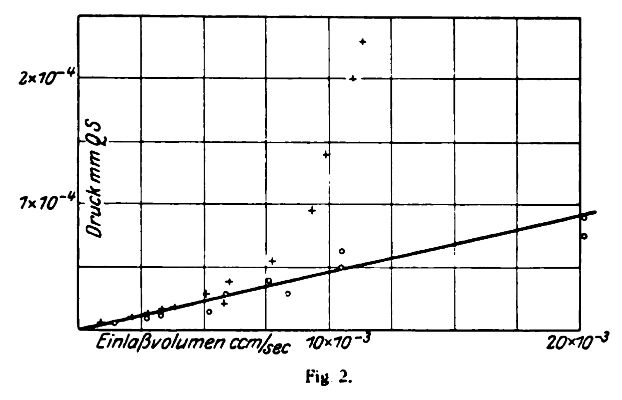


Fig. 2.

für Luft sind durch ein Kreuz, diejenigen von Wasserstoff durch einen Kreis gekennzeichnet. Die errechneten Partialdrucke p' liegen auf der eingezeichneten Geraden. Auffällig ist es, daß von einem gewissen Werte V an die p-Werte für Luft die p'-Werte stark an Größe überwiegen. Dieses starke Anwachsen des Druckes ist eine Sekundärerscheinung, dadurch verursacht, daß die mittlere Stufe der Pumpe die von der obersten Stufe geförderten Luftmengen V nicht genügend rasch absaugen kann, so daß eine Stauung der Luft zwischen der obersten und mittleren Stufe eintritt. Bei Wasserstoff ist die Sauggeschwindigkeit an der mittleren Stufe bedeutend größer als bei Luft, so daß dieser sekundäre Effekt in dem beobachteten Bereich noch nicht eintritt.

---

[1]) Eine Zusammenstellung der verschiedenen Theorien siehe W. Gaede, ZS. f. techn. Phys. 4, 355 ff., 1923.



Um die Größenordnung des herrschenden Quecksilberdampfdruckes zu ermitteln, wurde ferner aus der Erwärmung des Kühlwassers der Pumpe und der bekannten Kondensationswärme von Quecksilber die in der Pumpe kondensierende Dampfmenge zu 2,15 g/sec ermittelt. Unter der Annahme, daß diese Dampfmengen auf die drei Stufen sich verteilen im Verhältnis der engsten Querschnitte in den Düsen, entfällt auf die oberste Düse D 1,4 g/sec. Bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 288 m/sec errechnet sich daraus für den Dampfdruck beim Austritt aus der Düse D der Wert 0,8 mm Quecksilbersäule. Als Dampftemperatur findet man dabei den oben benutzten Wert $T' = 395$. In welcher Weise aus diesem Druck und der Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes die für die Pumpe wichtige freie molekulare Weglänge im Diffusionsspalt E ermittelt wird, ist in den zitierten Abhandlungen des Verfassers eingehend behandelt, so daß nicht mehr darauf eingegangen werden braucht. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß die Gasdrucke p im Hochvakuumraum bedeutend kleiner sind als der Dampfdruck 0,8 mm, und daß bei Veränderung der beigemischten Gasmenge der Druck p im Hochvakuum sich mit dem Partialdruck p' des Gases im Dampf und nicht mit dem etwa 0,8 mm betragenden Totaldruck am Dampfrohrende ins Gleichgewicht einstellt. Dies ist charakteristisch für einen Diffusionsvorgang.

Bei den Dampfstrahlpumpen oder Injektoren ist, wie Verfasser in seinen zitierten Abhandlungen ausgeführt hat, der Totaldruck für das erreichte Grenzvakuum maßgebend. Die im Ausland noch gebräuchliche Bezeichnung „Injektor“ statt „Diffusionsluftpumpe“ besteht somit nicht zu Recht. Zur Erreichung eines möglichst guten Hochvakuums ist es notwendig, daß der Partialdruck des Gases im Dampfstrom möglichst klein ist. Reinheit des Quecksilberdampfes ist die Grundbedingung zur Erreichung höchster Vakua.

Zur Theorie des Funkenpotentials und der Funkenverzögerung.

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1926.)

Die Townsendsche Theorie der Stoßionisation wird auf die Erscheinung des Funkenübergangs angewandt. Während dies bisher immer in der Weise geschah, daß man die Bedingungen für einen stationären Ionenstrom aufstellte, soll hier gerade die Entstehung des Ionenstromes, also der zeitliche Verlauf des Funkenvorgangs, untersucht werden, um dadurch auch die Erscheinung der Funkenverzögerung in die Theorie einzubegreifen. Es ergibt sich dabei, daß die Zeit, die eine Ionenlawine zu ihrer vollen Ausbildung durch Vermehrung mittels Ionenstoß braucht, viel zu klein ist, um zu einer Erklärung der experimentell gefundenen Verzögerungszeiten dienen zu können. Es wird dann versucht, die Ursache der Funkenverzögerung auf die statistischen Bedingungen zu schieben, die erfüllt sein müssen, damit eine einmal eingeleitete Ionenlawine sich nicht nach kurzer Zeit wieder totläuft, ohne zum Funken geführt zu haben. Die exakte Verfolgung dieses Gedankens führt einmal zu dem Ergebnis, daß die Größe: „Funkenpotential" nur für unendlich starke Entladungen streng zu definieren ist, und weiterhin zu Gesetzen über die Funkenverzögerung, die mit den neueren Messungen auf diesem Gebiet in der Form übereinstimmen, wenn auch eine volle quantitative Deutung noch nicht erreicht wurde.

1. Einleitung: Nachdem eine Reihe experimenteller Untersuchungen einwandfrei dargetan hatte, daß das sogenannte Funkenpotential, d. h. die Spannung, die mindestens zur Entstehung eines Funkens unter gegebenen Bedingungen zwischen den Elektroden einer Funkenstrecke bestehen muß, bei sorgfältiger Vermeidung aller Störungen eine sehr gut reproduzierbare Größe ist, blieb immer noch die Frage offen: Ist das Funkenpotential vielleicht nur an einen praktisch sehr engen Bereich gebunden, der sich empirisch noch nicht weiter auflösen läßt, oder ist es auch begrifflich eine streng definierte Größe.

Mit den Vorstellungen, die man sich seit der Townsendschen Theorie der Stoßionisation vom Funkenübergang machen muß, ist die zweite Möglichkeit nicht verträglich, denn die Wirkung eines Ionenstoßes ist infolge der statistischen Natur der durchlaufenen freien Weglänge eine rein zufällige; und durch Zusammenwirkung vieler statistischer Elementarvorgänge kann immer nur eine Erscheinung eintreten, die auch statistische Schwankungen zeigt. Das Funkenpotential müßte also nach dieser Auffassung auch unter ganz konstanten Bedingungen von Fall zu Fall verschieden sein, und nur dem Mittelwert aus den Übergangspotentialen sehr vieler Funken könnte ein definierter Wert zukommen.



Nun ist in neuester Zeit die statistische Natur des Funkenübergangs wieder in den Vordergrund getreten durch eingehende Untersuchungen der Funkenverzögerung, die von K. Zuber[1]) und von mir[2]) ausgeführt wurden. Gerade in der Verzögerung zeigt sich mit voller Deutlichkeit der statistische Einschlag in die ganze Erscheinung. Es schien mir daher aussichtsvoll, den Begriff des Funkenpotentials einmal in Zusammenhang mit der Erscheinung der Verzögerung zu bringen, und zu versuchen, aufbauend auf der Townsendschen Theorie, eine Theorie des Entstehens eines Funkens zu geben, die gleichzeitig eine exaktere Definition des Funkenpotentials geben, und die wesentlichen Gesetze der Funkenverzögerung enthalten soll. Dies ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

2. Voraussetzungen: Alle im folgenden durchgeführten Berechnungen gehen aus von der Townsendschen Theorie der Stoßionisation[3]). Wir benutzen sie zunächst in der Form: Jedes negative Ion erzeugt pro Zentimeter seines Weges im Mittel α neue Ionenpaare, jedes positive Ion β neue Ionenpaare durch Stoß. Dabei sind α und β noch Funktionen der Feldstärke E und des Druckes p, und zwar speziell von der Form:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= p\,\varphi\left(\frac{E}{p}\right), \\ \beta &= p\,\psi\left(\frac{E}{p}\right). \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Mit der obigen Definition von α und β gleichwertig ist die folgende: Die Wahrscheinlichkeit, daß von einem negativen Ion auf dem unendlich kleinen Wege dx ein neues Ionenpaar durch Stoß gebildet wird, ist $\alpha\,dx$; entsprechend für ein positives Ion $\beta\,dx$. Gleich hier sei bemerkt, daß die Ionisationswirkung der negativen Ionen viel größer ist als die der positiven, daß also $\alpha \gg \beta$ ist (in den hier in Betracht kommenden Fällen einige tausend Mal größer), und daß wir daher häufig β gegen α vernachlässigen können.

Alle Berechnungen sollen sich weiter auf eine unendlich gedachte Plattenfunkenstrecke beziehen, so daß mit einem homogenen elektrischen Felde gerechnet werden kann. Auch die Verzerrung des Feldes durch Raumladungen wird vernachlässigt, was zu Beginn eines Funkens sicher streng erlaubt ist.

---

[1]) K. Zuber, Ann. d. Phys. **76**, 231, 1925.

[2]) W. Braunbek, ZS. f. Phys. **36**, 582, 1926.

[3]) J. S. Townsend, Die Ionisation der Gase (Marx, Handb. d. Radiologie, Bd. I, Leipzig 1920).

Außerdem soll vernachlässigt werden die Rekombination und die Diffusion der Ionen. Es bleiben dann für das Entstehen und Verschwinden von Ionen nur noch drei Möglichkeiten: Die Ionenbildung durch einen äußeren Ionisator (homogene Volumionisation, N Ionenpaare pro Kubikzentimeter und Sekunde), die Ionenbildung durch Stoß und die Ionenbeseitigung durch das elektrische Feld.

Für die rechnerische Behandlung des Problems bieten sich prinzipiell zwei Möglichkeiten: die kontinuumsmäßige Behandlung mittels Differentialgleichungen und die statistische Behandlung. Die erstere wird zu richtigen Resultaten natürlich nur führen, wenn die Ionendichte schon so groß ist, daß die Anwendung der Differentialrechnung und das Rechnen mit statistischen Mittelwerten gerechtfertigt erscheint. Sie erlaubt z. B., das zeitliche Anwachsen einer schon vorhandenen „Ionenlawine" durch Stoß zu bestimmen. Die dem Problem viel angemessenere Behandlungsweise ist aber die statistische, da es sich ja für die Enstehung einer Ionenlawine zunächst nur um ein oder ganz wenige Ionen handelt, deren Vermehrung durch Stoß schrittweise, von Elementarprozeß zu Elementarprozeß, verfolgt werden muß.

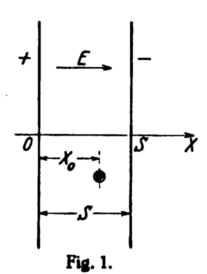


Fig. 1.

3. Kontinuumsbehandlung; Anwachsen einer Ionenlawine. Da die grundlegende, kontinuumstheoretische Behandlung des Funkenübergangs für alles Folgende von Wichtigkeit ist, soll diese zunächst ganz kurz dargestellt werden. Sie ist mit einigen Abänderungen der Townsendschen Theorie entnommen.

Wir betrachten eine unendlich ausgedehnte Plattenfunkenstrecke (Fig. 1) mit Plattenabstand s und Feldstärke E. Sind die Beweglichkeiten der Ionen u_+ und u_-, so hat man unter den gemachten Voraussetzungen für die Ionendichten n_+ und n_- die Differentialgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial n_+}{\partial t} &= -E u_+ \frac{\partial n_+}{\partial x} + E u_- n_- \alpha + E u_+ n_+ \beta + N, \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} &= +E u_- \frac{\partial n_-}{\partial x} + E u_- n_- \alpha + E u_+ n_+ \beta + N. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Dabei bedeuten die Glieder rechts der Reihe nach die durch das Feld weggeschafften, die durch negative stoßende Ionen, durch positive stoßende Ionen und durch den äußeren Ionisator erzeugten Ionen.

Betrachten wir zunächst das sich einstellende Gleichgewicht, so wird

$$\frac{\partial n_+}{\partial t} = \frac{\partial n_-}{\partial t} = 0,$$

und wenn man für die entstehenden totalen Differentialgleichungen für n_+ und n_- noch die Grenzbedingungen beachtet, daß:

$$\text{für} \quad x = 0 \qquad n_+ = 0$$
$$\text{und} \quad „ \quad x = s \qquad n_- = 0$$

sein muß, so erhält man für diese die Lösung:

$$\left.\begin{aligned} n_+ &= \frac{N}{E u_+} \cdot \frac{1 - e^{-(\alpha-\beta)x}}{\alpha e^{-(\alpha-\beta)s} - \beta}, \\ n_- &= \frac{N}{E u_-} \cdot \frac{e^{-(\alpha-\beta)x} - e^{-(\alpha-\beta)s}}{\alpha e^{-(\alpha-\beta)s} - \beta}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Ist ε die Elementarladung, so wird die dem Gleichgewicht entsprechende Stromdichte:

$$i = E\varepsilon(u_+ n_+ + u_- n_-) = \varepsilon N \frac{1 - e^{-(\alpha-\beta)s}}{\alpha e^{-(\alpha-\beta)s} - \beta},$$

oder

$$i = \varepsilon N \frac{e^{(\alpha-\beta)s} - 1}{\alpha - \beta e^{(\alpha-\beta)s}}. \tag{4}$$

Als Funkenpotential definiert man nun das Potential, bei dem der Nenner dieses Bruches Null wird, d. h. bei dem bei gegebener äußerer Ionisation die Stromdichte unendlich wird, oder bei der ohne äußere Ionisation eine von Null verschiedene Stromdichte möglich ist.

Die Gleichung

$$\alpha = \beta e^{(\alpha-\beta)s} \tag{5}$$

ist damit zusammen mit den Gleichungen (1) die Bestimmungsgleichung des Funkenpotentials bei gegebenem Elektrodenabstand s und Druck p und (z. B. empirisch) gegebenen Funktionen φ und ψ.

Wir wollen unter Vernachlässigung des β gegen das α der dimensionslosen Größe

$$f = \frac{\beta}{\alpha} e^{\alpha s} \tag{6}$$

einen besonderen Namen, etwa Funkenkennzahl, geben, da sie allein die Stoßionisation der Funkenstrecke charakterisiert. Sie ist, wie aus (1) und (6) hervorgeht, nur eine Funktion der an den Elektroden liegenden Potentialdifferenz V und des Produktes ps aus Druck und Elektrodenabstand. Für $f < 1$ haben wir unselbständige, für $f > 1$ selbständige Entladung. $f = 1$ liefert das Funkenpotential.

Die Funkenkennzahl f wird auch bei der statistischen Behandlung des Funkenproblems eine Rolle spielen. Es ist daher in Fig. 2 die Abhängigkeit des f von V für Luft für verschiedene ps (in mm Hg $\times$ mm)

zusammengestellt, wobei die Townsendschen empirischen Werte für α und β benutzt wurden[1]). Die Fig. 2 läßt erkennen, daß in unmittelbarer

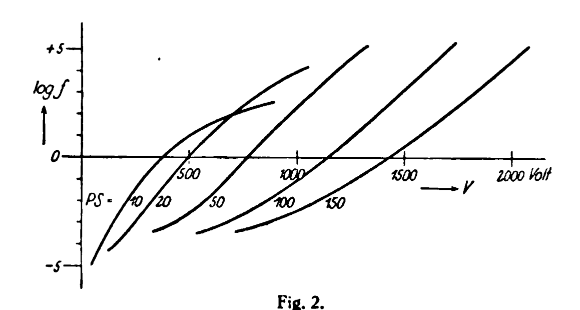


Fig. 2.

Nachbarschaft des Funkenpotentials (wo wir die f-Werte allein brauchen werden) die Abhängigkeit näherungsweise dargestellt werden kann durch:

$$l_n f = C(V - V_F), \tag{7}$$

wo C noch eine Funktion von ps ist, aber sich mit ps so wenig ändert, daß es in dem Intervall von $ps = 10$ bis $ps = 100$ nur von 0,022 über 0,025 auf 0,020 geht. Wir setzen daher näherungsweise:

$$C = 0{,}022.$$

Wir wollen nun nach diesen Zwischenbemerkungen eine Lösung der nichtstationären Gleichungen (2) suchen, um ein Bild vom zeitlichen Ablauf einer Ionenlawine zu erhalten.

Diese nichtstationären Gleichungen haben keine Lösung, die den Strom

$$i = \varepsilon E (u_+ n_+ + u_- n_-) \tag{8}$$

unabhängig von x ergeben würde. Durch das Auftreten der zeitlichen Ableitungen ist eben die Divergenzfreiheit der Stromdichte verloren gegangen. Wir wollen nun aber eine solche Näherungslösung suchen, die die Divergenzfreiheit der Stromdichte beibehält und dabei dem wirklichen zeitlich-räumlichen Ablauf doch möglichst nahe kommt.

---

[1]) Bei höheren Drucken gelten zwar die einfachen Townsendschen Beziehungen (1) sicher nicht mehr streng, so daß es zweifelhaft scheint, die Townsendschen Werte für α und β, die bei Drucken von 1 bis 20 mm Hg gemessen sind, auch bei höheren Drucken (bei meinen Versuchen z. B. 74 mm) anwenden zu dürfen. In Ermangelung genauerer Grundlagen liefern aber die Townsendschen α- und β-Werte die Möglichkeit, wenigstens größenordnungsmäßig auch die Erscheinungen bei höheren Drucken rechnerisch zu erfassen. Für sehr kleine Werte von E/p, für die zwar noch Messungen von α, nicht aber von β vorliegen, wurde β aus dem empirisch bekannten Funkenpotential V_F, ps und α nach Gleichung (5) berechnet.



Wir versuchen im Anschluß an (3) die Lösung:

$$\left.\begin{aligned} n_+ &= \frac{F(t)}{u_+}\left(1 - e^{-(\alpha-\beta)x}\right),\\ n_- &= \frac{F(t)}{u_-}\left(e^{-(\alpha-\beta)x} - e^{-(\alpha-\beta)s}\right), \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

wo $F(t)$ nur noch Funktion der Zeit sein soll.

Dies liefert tatsächlich nach (8):

$$i = \varepsilon E F(t)\left(1 - e^{-(\alpha-\beta)s}\right) \tag{10}$$

unabhängig von x und erfüllt außerdem zu jeder Zeit die nötigen Randbedingungen für $x = 0$ und $x = s$.

(9) in (2) eingesetzt liefert:

$$\frac{\partial n_+}{\partial t} = \frac{\partial n_-}{\partial t} = N + E F(t)\left(\beta - \alpha e^{-(\alpha-\beta)s}\right).$$

Und daraus nach (8):

$$\frac{di}{dt} = \varepsilon E(u_+ + u_-)\left[N + E F(t)\left(\beta - \alpha e^{-(\alpha-\beta)s}\right)\right]$$

oder mit (10):

$$\frac{di}{dt} = E(u_+ + u_-)\left[\varepsilon N + \frac{\beta - \alpha e^{-(\alpha-\beta)s}}{1 - e^{-(\alpha-\beta)s}}\, i\right]. \tag{11}$$

Damit haben wir, was wir wollten, eine zeitliche Differentialgleichung für den Strom i, und z. B. für die selbständige Entladung ($N = 0$) den exponentiellen Anstieg des Stromes:

$$i_t = i_0\, e^{E(u_+ + u_-)\frac{\beta - \alpha e^{-(\alpha-\beta)s}}{1 - e^{-(\alpha-\beta)s}}\, t}. \tag{12}$$

Der Exponent läßt sich mit den vorher festgesetzten Bezeichnungen und Vernachlässigungen noch umformen:

$$\frac{\beta - \alpha e^{-(\alpha-\beta)s}}{1 - e^{-(\alpha-\beta)s}} = \beta\,\frac{f - 1}{f - \frac{\beta}{\alpha}}.$$

In der Nähe des Funkenpotentials ist nach (7), wenn wir die kleine „Überspannung" $(V - V_F)$ mit ΔV bezeichnen:

$$f \approx 1 + C\Delta V$$

und Gleichung (12) nimmt die Form an:

$$i_t = i_0\, e^{E(u_+ + u_-)\beta C \Delta V t}.$$

Die Zeit t, die die Ionenlawine zum Anwachsen von i_0 auf i_t braucht, ist:

$$t = \frac{l_n \frac{i_t}{i_0}}{E(u_+ + u_-)\beta C \Delta V}. \tag{13}$$

Diese Zeit als „Verzögerung“ des Funkens gedeutet, hat zwar mit der beobachteten Verzögerung das gemein, daß sie der Überspannung umgekehrt proportional ist. Im übrigen würde sie aber im Gegensatz zu den Beobachtungen nur eine geringfügige Abhängigkeit von einer künstlichen Ionisation (Vermehrung des i_0) zeigen, und könnte auch nur geringfügige statistische Schwankungen aufweisen, was in schroffem Widerspruch mit der empirischen Verteilungskurve der Verzögerungszeiten stünde.

Am deutlichsten zeigt aber die quantitative Durchrechnung eines Beispiels, daß die Gleichung (13) nicht zur Erklärung der beobachteten Verzögerungen herangezogen werden kann.

Nehmen wir als Beispiel meine Messungen der Funkenverzögerung[1]) mit Plattenelektroden in trockener Luft ohne künstliche Ionisation (Kurve 10).

Dabei war:

$$V_F = 1226 \quad \text{Volt},$$
$$s = 1{,}71 \text{ mm},$$
$$p = 74 \quad \text{mm Hg}.$$

Also:

$$E = 7200 \quad \text{Volt/cm},$$
$$\frac{E}{p} = 97 \quad \text{Volt/cm . mm Hg}.$$

Bei diesem E und p ist:

$$\alpha \approx 52 \quad \text{cm}^{-1},$$
$$\beta \approx 0{,}0035 \text{ cm}^{-1}.$$

Es fehlen jetzt nur noch die Beweglichkeiten u_+ und u_-. Bei so hohen Feldstärken sind jedoch die Ionengeschwindigkeiten sehr viel größer, als es sich aus den gewöhnlichen Beweglichkeiten ergeben würde, da die durch Stoß entstehenden Elektronen keine ausreichende Zeit haben, sich an neutrale Teilchen anzulagern und so die normalen, langsam beweglichen negativen Ionen zu bilden. Wir können statt $E(u_+ + u_-)$ also einfach die Geschwindigkeit von Elektronen in dem betreffenden Felde

[1]) W. Braunbek, l. c.

setzen. Diese ist nach **Townsend** und **Tizard**[1]) nur abhängig von $\frac{E}{p}$ und hat in trockener Luft für $\frac{E}{p} = 100$ den Wert $2{,}7 \cdot 10^7$ cm/sec.

Dies liefert nach (13), selbst wenn wir ein Anwachsen des Ionenstromes auf das 10^{10}fache ins Auge fassen $\left(l_n \frac{i_t}{i_0} = 23\right)$,

$$t = \frac{23}{2{,}7 \cdot 10^7 \cdot 0{,}0035 \cdot 0{,}022 \cdot \varDelta V} \approx \frac{10^{-2}}{\varDelta V},$$

während die mittlere Verzögerung nach den Messungen hierbei den Wert

$$\bar{t} = \frac{36}{\varDelta V}$$

besitzt.

Die Zeit, die die Ionenlawine zum Anwachsen braucht, ist also in diesem Falle einige tausend Mal kleiner als die gemessene Verzögerung. Sie hat bei 10 Volt Überspannung nur die Größenordnung einer tausendstel Sekunde.

Wir kommen damit zu folgendem Ergebnis:

Die Zeit, die eine Ionenlawine zum Anwachsen braucht, muß zwar eine „Verzögerung" des Funkens zur Folge haben, und zwar eine von der äußeren Ionisation nur wenig abhängige Verzögerung. Aber diese Verzögerung ist so klein, daß sie sich für gewöhnlich den Messungen entzieht. Das, was wir als Funkenverzögerung **beobachten**, muß jedenfalls eine andere Ursache haben, und es kommen hierfür meines Erachtens nur zwei eng miteinander verknüpfte Erklärungsmöglichkeiten in Betracht:

Erstens wird bei **schwacher** Ionisation der Funkenstrecke der Moment des Spannungsanlegens durchaus nicht immer auch nur **ein** Ion in der Funkenstrecke vorfinden, und es vergeht eine gewisse Zeit, bis zufällig ein solches entsteht und damit erst die Möglichkeit zur Bildung einer Ionenlawine liefert.

Zweitens wird bei **kleiner** Überspannung durchaus nicht **jede** Ionenlawine, die einmal eingeleitet ist, zum Funken führen. Die meisten werden sich früher oder später wieder totlaufen, und es kann z. B. der Fall eintreten, daß wohl in jeder Sekunde durchschnittlich 10 Ionenlawinen eingeleitet werden, daß aber erst die hundertste sich nicht totläuft und so ein Funke erst 10 Sekunden nach Anlegen der Spannung entsteht.

---

[1]) J. S. **Townsend** und H. T. **Tizard**, Proc. Roy. Soc. **88**, 336, 1913.

Die Gesetze der Abhängigkeit einer so entstehenden Verzögerung von Überspannung und Ionisation kann nur eine Wahrscheinlichkeitsbetrachtung über das Totlaufen oder Nichttotlaufen einer Ionenlawine liefern.

4. Statistische Behandlung; Entstehung einer Ionenlawine. Die statistische Behandlung des Problems möchte ich anschließen an eine theoretische Bemerkung M. v. Laues[1]), die dieser zu den Zuberschen[2]) Messungen der Funkenverzögerung machte.

v. Laue führt zwei Wahrscheinlichkeiten ein. Eine Wahrscheinlichkeit βdt dafür, daß sich im Zeitelement dt überhaupt ein Elektron oder Ion in der Funkenstrecke durch äußere Einflüsse bildet, und eine Wahrscheinlichkeit p dafür, daß die sonstigen Bedingungen für die Funkenbildung erfüllt sind.

Die einzige Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit unabhängig von der Zeit ist, genügt dann, um ein Verteilungsgesetz der Verzögerungszeiten:

$$n_t = \beta p e^{-\beta p t}$$

zu erhalten, das gut mit den empirischen Ergebnissen übereinstimmt.

Die Größe β, die wir aber zur Vermeidung von Verwechslungen mit der früher eingeführten Ionisierungszahl im folgenden mit N bezeichnen wollen, ist nichts anderes als die Zahl der pro Sekunde durchschnittlich in der Funkenstrecke durch äußere Ionisation erzeugten Ionenpaare.

Unter der Wahrscheinlichkeit p dafür, daß „die sonstigen Bedingungen für die Funkenbildung erfüllt sind", wollen wir aber präziser die Wahrscheinlichkeit dafür verstehen, daß eine durch ein einmal vorhandenes Ionenpaar eingeleitete Ionenlawine sich nicht totläuft. Und die ganze folgende Entwicklung wird darin bestehen, diese Wahrscheinlichkeit p in physikalischen Größen auszudrücken, und vor allem ihre Abhängigkeit von der Feldstärke zu untersuchen.

Wir betrachten zu diesem Zwecke eine Plattenfunkenstrecke (Fig. 1) und denken uns an irgend einer Stelle x_0 (Abstand von der linken, positiven Platte) ein Ionenpaar durch äußere Ionisation entstanden. Das positive Ion des Paares wandert nach rechts, das negative nach links. Bei einer Feldstärke, die in der Nähe der Durchbruchsfeldstärke liegt, liegen nun die Verhältnisse so, daß (infolge der Ungleichheit von α und β) zwar ein negatives Ion auf einem Wege von der Größenordnung s schon eine große Anzahl neuer Ionenpaare durch Stoß bildet, während ein

[1]) M. v. Laue, Ann. d. Phys. **76**, 261, 1925.
[2]) K. Zuber, l. c.

positives Ion einen viel größeren Weg als s zurücklegen müßte, um auch nur die Aussicht zu haben, ein neues Ionenpaar zu erzeugen.

Das nach links wandernde negative Ion vermehrt sich also auf seinem Wege dauernd, und da die neuerzeugten negativen Ionen ebenfalls nach links wandern, und weiter ionisieren, wächst die Zahl der vorhandenen Ionenpaare von x_0 aus nach links exponentiell an, bis die negativen Ionen die linke Platte erreicht haben. Die vielen neuerzeugten positiven Ionen wandern inzwischen nach rechts, und es fragt sich nun, ob es mindestens einem von ihnen gelingt, ebenfalls durch Stoß zu ionisieren, ehe alle die rechte Platte erreicht haben. Ist dies nicht der Fall, so erlischt der Vorgang, da nun kein Ion mehr in der Funkenstrecke sich befindet; die Ionenlawine hat sich dann totgelaufen. Gelingt es aber mindestens einem der vorhandenen positiven Ionen, weiter zu ionisieren, so befinden sich am Ende des Vorgangs je nachdem ein, zwei oder mehrere neue Ionenpaare in der Funkenstrecke und das beschriebene Spiel beginnt von neuem.

Wir wollen den eben skizzierten Vorgang, der sich dann öfter wiederholen kann, als Elementarprozeß der Funkenbildung bezeichnen, und haben also gefunden, daß sich am Ende des ersten Elementarprozesses je nachdem 0, 1, 2 ... m Ionenpaare in der Funkenstrecke befinden können. Die Wahrscheinlichkeiten $w(m)$ für das Eintreten eines dieser Zustände müssen zunächst bestimmt werden.

Da die Zahl der von einem negativen Ion auf einem Wege von der Größenordnung s erzeugten Ionenpaare schon ziemlich groß ist, können wir zu ihrer Bestimmung ohne großen Fehler die Differentialrechnung anwenden, und finden, daß durch die bei x_0 beginnende Ionenlawine im Intervall dx

$$\alpha e^{\alpha(x_0 - x)} dx$$

neue Ionenpaare gebildet werden. Die positiven Ionen dieser Paare legen jedesmal bis zur rechten Platte den Weg $(s - x)$ zurück, so daß die Summe der Wege aller positiven Ionen

$$\sum = \int_0^{x_0} \alpha (s - x) e^{\alpha(x_0 - x)} dx = x_0 + \left(s - \frac{1}{\alpha}\right)(e^{\alpha x_0} - 1)$$

ist. Wir müssen nun noch das Mittel über alle möglichen zufälligen Anfangslagen x_0 nehmen, die wir als gleichwahrscheinlich betrachten.

Dann ist:

$$\overline{\sum} = \frac{1}{s}\int_0^{s} \sum dx_0 = \frac{1}{\alpha} e^{\alpha s}\left(1 - \frac{1}{\alpha s}\right) - \frac{s}{2} + \frac{1}{\alpha^2 s}.$$

Da ein positives Ion im Mittel β Ionenpaare pro Zentimeter Weg erzeugt, entstehen beim ersten Elementarprozeß im Mittel

$$\overline{m} = \beta \overline{\sum} = \frac{\beta}{\alpha} e^{\alpha s}\left(1 - \frac{1}{\alpha s}\right) - \frac{\beta s}{2} + \frac{\beta}{\alpha^2 s} \tag{14}$$

neue Ionenpaare.

Ein Vergleich mit Gleichung (6) zeigt die Ähnlichkeit dieses Ausdrucks mit der Funkenkennzahl f. Diese Ähnlichkeit beruht auf einem inneren Zusammenhang. $f = 1$ war die Bedingung für einen Ionenstrom, der ohne äußere Ionisation stationär sein kann, bei dem also durch Stoß immer genau so viel Ionen entstehen, wie durch das Feld beseitigt werden. $\overline{m} = 1$ bedeutet genau dasselbe für unseren Elementarprozeß, nämlich, daß nach Ende des Prozesses gerade wieder (im Mittel über viele Prozesse!) ein Ionenpaar vorhanden ist, wie am Anfang. Der Unterschied beider Ausdrücke rührt daher, daß wir für den Anfangszustand des Elementarprozesses das anfänglich vorhandene Ionenpaar gleichwahrscheinlich über x verteilt annahmen, während im Gleichgewichtszustand des stationären Ionenstroms die Ionen exponentiell über x verteilt sind [nach Gleichung (3)]. Der Unterschied ist aber zahlenmäßig gering. Z. B. in dem früher angeführten Beispiel [Gleichung (13)] ist, wenn $f = 1{,}00$ gesetzt wird,

$$\overline{m} = 0{,}90.$$

Es soll nun im folgenden der Unterschied zwischen $\overline{m}$ und f vernachlässigt werden, insbesondere auch deshalb, weil zwar beim ersten Elementarprozeß das (durch äußere Ionisation entstandene) anfängliche Ionenpaar gleichwahrscheinlich über x verteilt ist, bei den folgenden Elementarprozessen aber schon nicht mehr, da hier das anfängliche Ionenpaar vom vorhergehenden Elementarprozeß herrührt. Da die Berücksichtigung dieses von Elementarprozeß zu Elementarprozeß sich ändernden Einflusses viel zu kompliziert wäre, soll für alle Elementarprozesse näherungsweise gesetzt werden:

$$\overline{m} = f.$$

Es endet also jeder Elementarprozeß, der mit einem Ionenpaar beginnt, im Mittel mit f Ionenpaaren. Dann ist nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung die Wahrscheinlichkeit dafür, daß am Ende des ersten Elementarprozesses gar kein Ionenpaar vorhanden ist, daß der ganze Vorgang also schon beim ersten Elementarprozeß vollständig erlischt:

$$w(0) = e^{-f}.$$

Die Wahrscheinlichkeit für ein Ionenpaar als Endzustand ist:

$$w(1) = f e^{-f},$$

für zwei Ionenpaare:

$$w(2) = \frac{f^2}{2!} e^{-f} \quad \text{usw.}$$

Allgemein ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von m Ionenpaaren als Endzustand:

$$w(m) = \frac{f^m}{m!} e^{-f}. \tag{15}$$

Wesentlich für nachher ist die Gesamtwahrscheinlichkeit des Erlöschens des Vorganges beim ersten Elementarprozeß:

$$W_1 = w(0) = e^{-f}.$$

Für die übrig bleibenden Fälle, in denen der Vorgang beim ersten Elementarprozeß nicht erlischt, müssen wir nun den zweiten Elementarprozeß betrachten. Wir haben jetzt die Möglichkeiten, daß 1, 2, 3 ... Ionenpaare in der Funkenstrecke sind. Von diesen Ionenpaaren betrachten wir aber nur eins und dessen weitere Entwicklung als zweiten Elementarprozeß, während wir die etwa noch weiter vorhandenen und ihre Entwicklung als dritten, vierten usw. Elementarprozeß bezeichnen. Wir haben dann nur eine Möglichkeit, daß der Vorgang im zweiten Elementarprozeß erlischt, nämlich die, daß nach dem ersten Elementarprozeß ein Ionenpaar vorhanden war, und dieses im zweiten Elementarprozeß verschwindet, was wir durch das Schema

$$[1, 0]$$

bezeichnen wollen. Wären nämlich nach dem ersten Elementarprozeß zwei oder mehr Ionenpaare vorhanden gewesen, so wäre ein Erlöschen im zweiten Elementarprozeß unmöglich, da höchstens eins davon verschwinden könnte, und dann ein dritter Elementarprozeß mit dem übriggebliebenen in Betracht käme.

Für die eine, durch obiges Schema dargestellte Möglichkeit ist aber die Wahrscheinlichkeit (Gesamtwahrscheinlichkeit des Totlaufens im zweiten Elementarprozeß):

$$W_2 = w(1) \cdot w(0) = f \cdot e^{-2f}.$$

Nun kommt der dritte Teilprozeß. Für diesen gibt es schon zwei verschiedene Möglichkeiten des Totlaufens, nämlich:

$$[2, 0, 0]$$

und

$$[1, 1, 0].$$

Das erste Schema bedeutet, daß der erste Elementarprozeß mit zwei Ionenpaaren endet, von denen das eine im zweiten, das andere im dritten Elementarprozeß verschwindet. Beim zweiten Schema endet der erste Elementarprozeß mit einem Ionenpaar, das sich beim zweiten reproduziert und beim dritten verschwindet. Eine weitere Möglichkeit gibt es nicht.

Die Wahrscheinlichkeiten für die beiden Möglichkeiten sind:

$$w(2) \,.\, w(0) \,.\, w(0) = \frac{1}{2!} f^2 e^{-3f}$$

und

$$w(1) \,.\, w(1) \,.\, w(0) = f^2 \,.\, e^{-3f}.$$

Also die Gesamtwahrscheinlichkeit des Totlaufens im dritten Elementarprozeß:

$$W_3 = \left(\frac{1}{2!} + 1\right) f^2 \,.\, e^{-3f} = \frac{3}{2} f^2 e^{-3f}.$$

Für den vierten Teilprozeß existieren die fünf Möglichkeiten·

[3, 0, 0, 0],
[2, 1, 0, 0],
[2, 0, 1, 0],
[1, 1, 1, 0],
[1, 2, 0, 0].

Die Gesamtwahrscheinlichkeit des Totlaufens ist:

$$W_4 = \left(\frac{1}{3!} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{2!} + 1 + \frac{1}{2!}\right) f^3 e^{-4f} = \frac{8}{3} f^3 e^{-4f}.$$

So läßt sich fortfahren, und es ist zu erkennen, daß allgemein die Wahrscheinlichkeit des Totlaufens im r-ten Elementarprozeß

$$W_r = A_r f^{r-1} e^{-rf}$$

ist, wo die Koeffizienten A_r auf die angegebene Weise zu bestimmen sind.

Nun ist natürlich die Gesamtwahrscheinlichkeit des Totlaufens überhaupt gleich der Summe der Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Teilprozesse:

$$W = \sum_{r=1}^{r=\infty} W_r,$$

und unsere gesuchte Wahrscheinlichkeit p für das Nichterlöschen des Vorgangs, also für den Funkenübergang:

$$p = 1 - W = 1 - \sum_{r=1}^{r=\infty} W_r$$

$$= 1 - e^{-f} - f e^{-2f} - \frac{3}{2} f^2 e^{-3f} - \frac{8}{3} f^3 e^{-4f} - \frac{125}{24} f^4 e^{-5f} - \cdots \quad (16)$$

Damit ist die Abhängigkeit des p von f, also von Potential, Druck und Elektrodenabstand gefunden, und es erfordert nur noch einige mathematische Betrachtungen über die unendliche Reihe in (16).

Ohne weiteres ist zu sehen, daß für $f = 0$, $p = 0$ und für $f = \infty$ $p = 1$ wird. Sinngemäß konvergiert die Reihe für jedes positive f, da p als Wahrscheinlichkeit immer zwischen Null und Eins liegen muß. Aber gerade in der Nähe von $f = 1$, wo wir p speziell brauchen, konvergiert die Reihe sehr schlecht.

Um die Koeffizienten weiterer Glieder zu erhalten, wäre das angegebene Verfahren sehr mühsam und bald praktisch undurchführbar (schon für das Erlöschen beim fünften Elementarprozeß existieren 14 verschiedene Möglichkeiten).

Es gibt aber noch eine andere, einfachere Methode. Wenn wir in (16) die e-Potenzen durch ihre Reihenentwicklung ersetzen:

$$e^{-rf} = 1 - rf + \frac{1}{2!} r^2 f^2 - \cdots,$$

so erhalten wir für p eine reine Potenzreihe in f:

$$p = \sum_{r=0}^{r=\infty} B_r f^r,$$

wobei die B_r Funktionen der A_r sind, z. B.:

$$\left.\begin{aligned} B_0 &= 1 - A_1, \\ B_1 &= A_1 - A_2, \\ B_2 &= -{}^1/_2\, A_1 + 2\, A_2 - A_3, \\ B_3 &= {}^1/_6\, A_1 - 2\, A_2 + 3\, A_3 - A_4, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

Nun muß aber p für alle f-Werte zwischen Null und Eins exakt Null sein. Denn f ist ja die im Mittel am Ende eines mit einem Ionenpaar beginnenden Elementarprozesses vorhandene Zahl von Ionenpaaren, $(f - 1)$ also der mittlere Zuwachs bei einem Elementarprozeß. Ist nun $f < 1$, so ist der mittlere Zuwachs negativ und dann muß nach einem Satz der Wahrscheinlichkeitsrechnung nach einer endlichen Anzahl von Elementarprozessen die Ionenzahl Null erreicht, d. h. der Vorgang erloschen sein. Für alle $f < 1$ muß also $p = 0$ sein, was nur möglich ist, wenn in der Potenzreihenentwicklung von p alle Koeffizienten $B_r = 0$ sind [1]).

[1]) Daraus folgt natürlich nicht, daß p überhaupt für alle f gleich Null ist, da für $f > 1$ die Potenzreihe nicht mehr konvergiert, und trotz ihrer Nullkoeffizienten einen endlichen Wert haben kann.

Diese Bedingung in (17) eingesetzt, liefert eine Reihe von Gleichungen für die Koeffizienten A_r, aus denen sich diese unschwer bestimmen lassen [1]).

Der Verlauf der Funktion p ist in Fig. 3 gezeichnet. p hat von $f = 0$ bis $f = 1$ immer den Wert Null, besitzt bei $f = 1$ eine Unstetigkeitsstelle, wobei der Differentialquotient $\frac{dp}{df}$ von Null auf Eins [2]) springt, und nähert sich für große f asymptotisch dem Werte Eins.

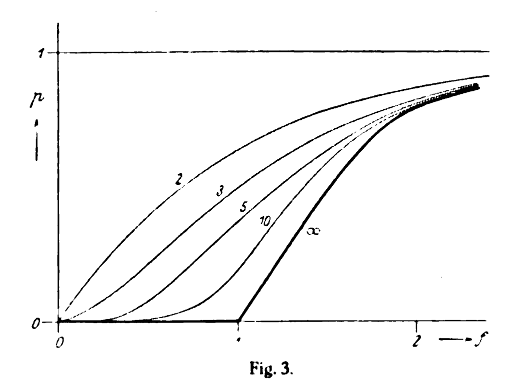


Fig. 3.

Eine sehr gute Näherungsformel für p im Bereich $1 < f < \infty$ ist die Funktion:

$$p^* = 1 - \frac{1}{e^f - (e-1)f} \,{}^{3)}.$$

---

[1]) Der formale Beweis, daß nach dieser mehr mathematischen Methode wirklich dieselben Koeffizienten A_r erhalten werden wie nach der vorher angegebenen mehr anschaulichen Methode, ist mir nicht geglückt, müßte aber an sich möglich sein.

[2]) Den Wert 1 des Differentialquotienten $\frac{dp}{df}$ für $f = 1$ erhält man, indem man in (16) $f = z + 1$ substituiert, und in eine Potenzreihe nach z entwickelt. Es wird dann:

$$p = \left(1 - e^{-1} - e^{-2} - \frac{3}{2}e^{-3} - \cdots\right) + z\left(e^{-1} + e^{-2} + \frac{3}{2}e^{-3} + \cdots\right) - z^2(\cdots) + \cdots$$
$$= (p)_{f=1} + z\,\{1 - (p)_{f=1}\} - z^2(\cdots) + \cdots$$

Daraus: $\left(\frac{dp}{df}\right)_{f=1} = 1.$

[3]) Man erhält diese Näherungsformel, indem man die Reihe der Koeffizienten A_r, die für größere r eine nahezu geometrische ist, durch eine streng geometrische ersetzt und die dann entstehende geometrische Reihe (16) durch ihre Summenformel ausdrückt. Den noch frei verfügbaren Quotienten der A_r-Reihe bestimmt man aus der Forderung $f = 1$, $p^* = 0$. Die weitere Übereinstimmung ergibt sich dann von selbst.

Die Funktion p^* steigt wie p von $f = 1$, $p^* = 0$ mit dem Differentialquotienten $\left(\frac{d p^*}{d f}\right)_{f=1} = 1$ an und nähert sich für große f asymptotisch dem Wert $p^* = 1$. Die größte Abweichung des p^* von p beträgt (in der Gegend von $f = 2$) nur ungefähr 5 Proz.

In der Fig. 3 sind noch schwächere Kurven eingetragen, die mit kleinen Ziffern (2, 3 ...) bezeichnet sind. Es sind dies die sukzessiven Näherungen von p, die man erhält, wenn man in der Reihe (16) nur die 2, 3, 5, 10 ersten Glieder addiert. Es sind dies aber auch nichts anderes, als die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß der früher beschriebene Ionisationsvorgang nach dem zweiten, dritten, fünften, zehnten Elementarprozeß noch nicht erloschen ist, während die Funktion p ja die Wahrscheinlichkeit dafür darstellt, daß er überhaupt nicht, auch nicht nach unendlich vielen Elementarprozessen erlischt.

Damit bietet sich von selbst die physikalische Interpretierung der ganzen bisherigen Rechnung, die ich so zusammenfasse:

1. Verstehen wir unter einem „Vollfunken" einen Vorgang, der bei konstanten äußeren Bedingungen, insbesondere konstantem Felde überhaupt nicht erlischt, sondern wenigstens in der Grenze aus unendlich vielen „Elementarprozessen" besteht, so haben wir in p die Wahrseheinlichkeit dafür vor uns, daß sich aus einem vorhandenen Ionenpaar ein solcher Vollfunke entwickelt. Wir finden, daß die p-Kurve eine Singularität für $f = 1$ besitzt, und werden diesen Punkt in der f-Skale folgerichtig als „Funkenpotential" definieren, da für kleinere Potentiale ein Vollfunke unmöglich ist ($p = 0$), für größere Potentiale aber seine Wahrscheinlichkeit mit dem Überschuß über das „Funkenpotential" wächst und sich mit steigendem Potential asymptotisch der Eins nähert. Wir bemerken außerdem, daß diese Definition des Funkenpotentials trotz der vollständig andersartigen Herleitung mit der früher gegebenen Gleichgewichtsdefinition innerhalb der eingeführten Vernachlässigungen identisch ist.

2. Betrachten wir eine Entladung, die nach einer endlichen Anzahl von Elementarprozessen erlischt, so besitzt deren Wahrscheinlichkeit keine Singularitätsstelle. Ein mathematisch definiertes „Funkenpotential" existiert für eine solche Entladung nicht. Ist die Anzahl der geforderten Elementarprozesse sehr groß, so läßt sich wohl praktisch von einem Funkenpotential reden als von dem Gebiet der Wahrscheinlichkeitskurve, das eine besonders starke, fast knickartige Krümmung aufweist. Dieses Gebiet ist um so schärfer ausgezeichnet, je höher die geforderte Zahl von Elementarprozessen ist.

*



3. Auch unterhalb des Funkenpotentials ($f < 1$) sind Entladungen mit einer endlichen Anzahl von Elementarprozessen möglich und um so wahrscheinlicher, je schwächer sie sind (d. h. nach je weniger Elementarprozessen sie erlöschen). Diese schwachen Entladungen, die wahrscheinlicher sind als der eigentliche Funke, und daher z. B. während dessen Verzögerungszeit mehrfach übergehen können, dürfen wohl als theoretische Deutung der vielfach beachteten sogenannten Vorentladungen angesprochen werden. Sie entziehen sich unterhalb einer gewissen Grenze, gerade wo sie am häufigsten sind, der Messung.

4. Aus der wahrscheinlichkeitstheoretischen Deutung des Funkenvorgangs folgt die Tatsache der Funkenverzögerung, und zwar nach (14) mit einem Verteilungsgesetz:

$$n_t = N p\, e^{-N p t}.$$

Aus diesem Verteilungsgesetz folgt als mittlere Verzögerung:

$$\bar{t} = \frac{1}{N p},$$

und da wir für genügend kleine Überspannungen

$$p = f - 1$$

fanden, während nach (7)

$$f \approx 1 + C \varDelta V$$

ist, so folgt:

$$p = C \varDelta V,$$

$$\bar{t} = \frac{1}{N C \varDelta V} \quad \text{oder} \quad \bar{t} \,.\, N \,.\, \varDelta V = \frac{1}{C}. \tag{18}$$

Dies ist gerade das Gesetz, das auch meine Messungen der Funkenverzögerung [1]) näherungsweise geliefert hatten: Das Produkt aus mittlerer Verzögerung, gesamter Ionisation und Überspannung ist für einen gegebenen Zustand der Funkenstrecke und des Gases konstant.

Es bleibt nun nur noch übrig, die Übereinstimmung der Absolutwerte der Verzögerungen zu untersuchen. Leider versagt dabei die Theorie noch ziemlich, wenn auch die theoretischen Werte des statistischen Erklärungsversuches, ganz abgesehen von der richtigen Form der Gesetzmäßigkeiten, den Messungen sehr viel näher liegen als die früher ausgerechneten Kontinuumsergebnisse.

Mit dem früher angegebenen Werte $C = 0{,}022$ liefert Gleichung (18):

$$N = \frac{45}{\bar{t} \,.\, \varDelta V}.$$

---

[1]) W. Braunbek, l. c.

Dies wäre die Anzahl der in der Funkenstrecke pro Sekunde erzeugten Ionenpaare. Da bei meinen Messungen das Volumen der Funkenstrecke 0,84 cm³ und der Druck 74 mm war, müßte die Volumionisation der Luft bei Atmosphärendruck

$$\frac{1}{0{,}84} \cdot \frac{760}{74} \cdot \frac{45}{t \,.\, \Delta V} = \frac{550}{t \Delta V} \text{ Ionenpaare/sec cm}^3$$

betragen.

Die Werte von $\frac{1}{t \Delta V}$ waren bei meinen Messungen ohne Ra-Präparat 0,028, mit der stärksten angewandten Ionisation 0,222, was im ersten Falle einer Ionisation von 15, im zweiten Falle von 122 Ionenpaaren/cm³ sec entsprechen sollte.

Nun ergaben aber nachträgliche Messungen[1]) der Ionisation im zweiten Falle 3600 Ionenpaare, im ersten Falle einen Wert, der zwischen 200 und 600 liegen muß[2]), also beidemal sehr wesentlich zu viel.

Worin diese Abweichung ihre Ursache hat, ist kaum mit Sicherheit zu sagen. Will man die Grundlagen der ganzen hier gegebenen Entwicklung, nämlich die Townsendsche Theorie, auch nach der quantitativen Seite der aus ihr entnommenen Größen α und β hin als richtig gelten lassen — es ist übrigens, hauptsächlich bei den beim Versuch herrschenden höheren Drucken, fraglich, wie weit man dazu berechtigt ist —, so könnte man höchstens noch daran denken, daß durch eine Inhomogenität der Funkenstrecke (z. B. eine Inhomogenität einer etwa vorhandenen Polarisation der Elektroden) ein kleiner Teil der Funkenstrecke für den Funkendurchgang so bevorzugt wäre, daß er praktisch allein an der Erscheinung beteiligt ist. In diesem Falle entstünde durch Einsetzen des ganzen Volumens der Funkenstrecke in die Rechnung gerade eine Verschiebung der Zahlenergebnisse in der Richtung, wie sie vorliegt.

Stuttgart, Phys. Institut der Technischen Hochschule.

---

[1]) Diese Messungen wurden in dankenswerter Weise von Herrn cand. phys. H. Hellmann für mich ausgeführt. Die Zuberschen Verzögerungsmessungen konnten nicht zum Vergleich mit der Theorie herangezogen werden, da auch bei ihnen keine Absolutwerte der Ionisation angegeben sind.

[2]) Ein bestimmter Wert konnte hier deshalb nicht gefunden werden, da die Stellung der während meiner Messungen im Zimmer befindlichen, in Blei eingeschlossenen Radiumpräparate nicht mehr genau bekannt war, sondern dafür nur Grenzen angegeben werden konnten.

Die Intensitäten der Zeemankomponenten beim partiellen Paschen-Back-Effekt.

Von **Lucy Mensing** in Hamburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1926.)

Die Intensitäten beim partiellen Paschen-Back-Effekt der Dubletts und Tripletts werden nach der Quantenmechanik berechnet. In Übereinstimmung mit Messungen von Back ergibt sich ein Ausfallen gewisser innerer Komponenten der Kombination $^3P_1\,^3D$ und ferner verschiedener äußerer Komponenten.

Die Intensitäten der Aufspaltungskomponenten im Zeemaneffekt in schwachem Felde sind sowohl korrespondenzmäßig als mit der Quantenmechanik abgeleitet unter der einzigen Voraussetzung, daß der gesamte Impuls und seine Komponente in der Feldrichtung gequantelt sind. Die Formeln gelten unabhängig vom Atommodell für beliebige elektrische und magnetische Felder bis auf Größen $\frac{\Delta\nu_{\text{Feld}}}{\Delta\nu_{\text{Multipl}}}$. Die Formeln für starkes Magnetfeld gehen hieraus sofort hervor unter Zugrundelegung des bekannten Modells (m_l und m_s einzeln gequantelt).

Die Intensitäten in den verschiedenen Stadien der magnetischen Verwandlung zwischen Zeemaneffekt und Paschen-Back-Effekt kann man nur unter weiteren Modellvorstellungen und nur nach der Quantenmechanik berechnen. Heisenberg und Jordan[1]) haben den Gang dieser Rechnung angegeben für das übliche Modell der Multipletts erster Stufe mit normalem Intervallverhältnis ($l = \sum l_i$; $s = \sum s_i$ gequantelt, Kosinusgesetz zwischen l und s); durchgeführt haben sie die Rechnung für den D-Linientypus. Für andere Kombinationen und für höhere Multipletts wird die Rechnung kompliziert. Verhältnismäßig einfach gestaltet sie sich jedoch im Falle des partiellen Paschen-Back-Effekts, der im Hinblick auf Experimente von Back[2]) von Interesse ist. Hierfür sollen die Intensitäten der Dubletts und Tripletts berechnet werden.

---

[1]) W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **37**, 263, 1926.
[2]) E. Back, ebenda **33**, 579, 1925.

Die Störungsenergie, die durch das Magnetfeld und durch die Wechselwirkung zwischen den Vektoren l und s verursacht wird, ist für das genannte Modell nach Heisenberg und Jordan [l. c., Gleichung (13)]:

$$\left.\begin{aligned} H(m_s, m_s) &= \mu(m + m_s) + \lambda m_s (m - m_s) \\ H(m_s, m_s - 1) &= H(m_s - 1, m_s) \\ = \tfrac{1}{2}\lambda \sqrt{[s(s+1) - m_s(m_s - 1)][l(l+1) - (m - m_s)(m - m_s + 1)]}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Hierin hängt λ von der Quantenzahl n und von l ab und mißt die Multiplettaufspaltung; μ steht als Abkürzung für $\frac{e}{2mc}|\mathfrak{H}| \cdot \frac{h}{2\pi}$.

Die Matrix S, durch die die Störungsenergie gemäß $W = S^{-1}HS$ in eine Diagonalmatrix W transformiert wird, ist im Grenzfall eines starken Magnetfeldes ($\mu \gg \lambda$) die Einheitsmatrix bis auf Größen λ/μ. Im allgemeinen erhält man S durch Auflösen der linearen Gleichungen Heisenberg und Jordan, l. c., Gleichung (15)]:

$$W_k S_{rk} - \sum_l H_{rl} S_{lk} = 0, \quad (2)$$

mit der Normierungsbedingung $\sum S_{kn} S^*_{kn} = 1$. Durch den Index k sind die Werte der Störungsenergie bei verschiedenem j und bei gleichem n, l, s, m unterschieden, die in dem jetzt zu betrachtenden Grenzfall kleiner Felder ($\mu = 0$) durch die Landésche γ-Formel gegeben sind:

$$W_j = \tfrac{1}{2}\lambda [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]. \quad (3)$$

Danach wird in den Gliedern der Matrix S der Anfangszustand charakterisiert durch die Quantenzahl m_s, der Endzustand durch j:

$$S_{l,m} = (S_{l,m}(m_s, j)).$$

Nach (2) und (3) erhält man hierfür folgende Werte (bis auf Größen μ/λ) bei Dubletts:

m_s \ j	$l - 1/2$	$l + 1/2$
$-1/2$	$\sqrt{\frac{l + m + 1/2}{2l + 1}}$	$\sqrt{\frac{l - m + 1/2}{2l + 1}}$
$+1/2$	$-\sqrt{\frac{l - m + 1/2}{2l + 1}}$	$\sqrt{\frac{l + m + 1/2}{2l + 1}}$

(4)

bei Tripletts:

$m_s \diagdown j$	$l-1$	l	$l+1$
-1	$\sqrt{\frac{(l+m+1)(l+m)}{2l(2l+1)}}$	$\sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m)}{2l(l+1)}}$	$-\sqrt{\frac{(l-m)(l-m+1)}{2(2l+1)(l+1)}}$
0	$-\sqrt{\frac{(l-m)(l+m)}{l(2l+1)}}$	$\frac{m}{\sqrt{l(l+1)}}$	$-\sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(l+1)}}$
1	$\sqrt{\frac{(l-m)(l-m+1)}{2l(2l+1)}}$	$-\sqrt{\frac{(l-m+1)(l+m)}{2l(l+1)}}$	$-\sqrt{\frac{(l+m+1)(l+m)}{2(2l+1)(l+1)}}$

(4a)

Die Koordinaten q im gestörten System folgen aus denen des ungestörten Systems q_0 gemäß

$$q = S^{-1} q_0 S. \tag{5}$$

Ist für den Zustand mit der Quantenzahl l $\lambda \ll \mu$, für den Zustand mit $l-1$ $\lambda \gg \mu$, wie es bei der Kombination $P_i D$ von Na und Mg, bei denen Beobachtungen vorliegen, der Fall ist, so steht in (5) vorn die Einheitsmatrix, hinten die Matrix (4) bzw. (4a). Es geht also nur die Voraussetzung des Kosinusgesetzes für den Term mit $\lambda \gg \mu$ in die Intensitätsformeln ein. — Unter Benutzung der von Heisenberg und Jordan angegebenen Werte für die Koordinaten des ungestörten Systems [l. c. (29)] erhält man in diesem Falle nach (5)

$$\left.\begin{aligned}
&q_z(l, m, m_s;\ l-1, m, j)\\
&= A(l)\sqrt{(l-m+m_s)(l+m-m_s)}\, S_{l-1,\,m}(m_s, j),\\
&(q_x + i q_y)(l, m-1, m_s, l-1, m, j),\\
&= A(l)\sqrt{(l-m+m_s)(l-m+m_s+1)}\, S_{l-1,\,m}(m_s, j),\\
&(q_x - i q_y)(l, m, m_s;\ l-1, m-1, j)\\
&= A(l)\sqrt{(l+m-m_s)(l+m-m_s-1)}\, S_{l-1,\,m-1}(m_s, j).
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Die Intensitäten der π-Komponenten sind gegeben durch $|q_z|^2$, die der σ-Komponenten durch $\frac{1}{2}(|q_x|^2 + |q_y|^2) = \frac{1}{4}|q_x + i q_y|^2$ bzw. $= \frac{1}{4}|q_x - i q_y|^2$.

Man sieht nach (6) und (4), (4a) sofort, daß ein **Ausfall von inneren Komponenten nur bei Tripletts eintritt**, und zwar bei

Kombinationen des Terms $j = l$, $m = 0$ mit dem Term $m_s = 0$, $m = 0$, ± 1.

Die Intensitäten, die sich nach (6) und (4), (4a) für eine $^2P_i\,^2D$- bzw. $^3P_i\,^3D$-Kombination ergeben, sind in den folgenden Figuren durch die Strichlängen angegeben. Komponenten mit der Intensität Null sind in Übereinstimmung mit Back durch $\times$ bzw. § bezeichnet.

Ferner sind in der Tabelle die Aufspaltungsschemen und darunter die berechneten und die von Back an den Linien $2p_i - 4d$ des Na und $2p_i - 3d$ des Mg geschätzten Intensitätsverhältnisse angegeben.

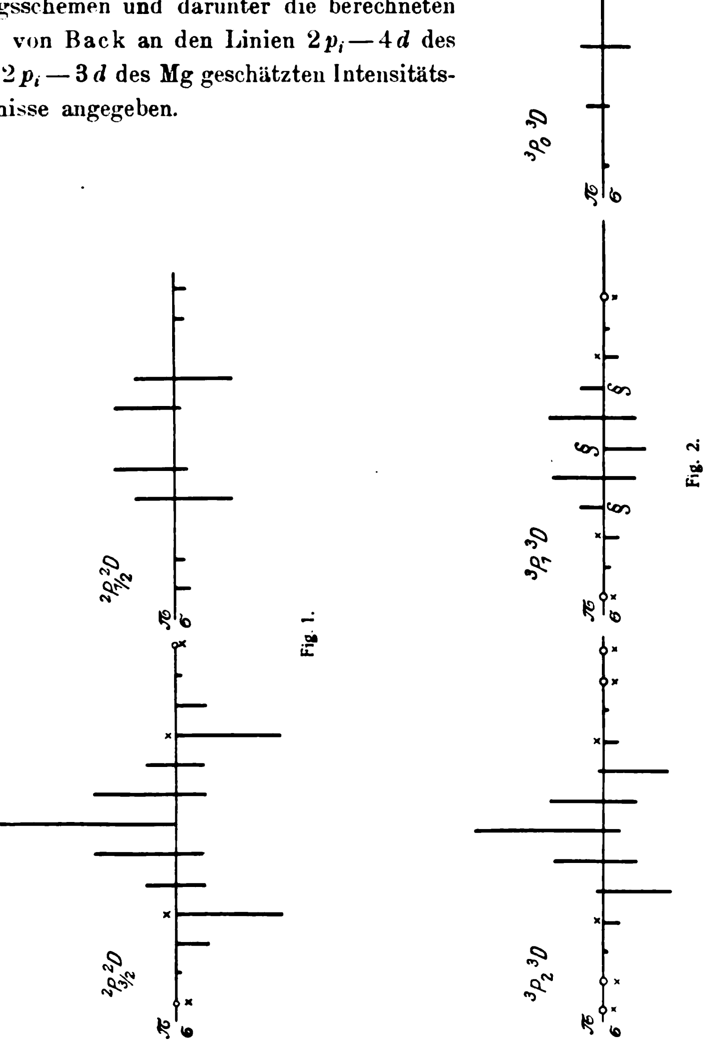


Fig. 1.

Fig. 2.

$^2P_{3/2}\,^2D$	[(0)	(1)	(2)	(3)	1	2	3	4	5	6] : 3
theor.	6	$2^2/_3$	1	0	1	1	$3^1/_2$	1	$^1/_6$	0
experim.	6	2	$^1/_2$	—	1	$^1/_2$	5	1	—	—

$^2P_{1/2}\,^2D$	[(1)	(2)	1	2	4	5] : 3
theor.	2	$1^1/_3$	$^1/_2$	2	$^1/_3$	$^1/_2$
experim.	$1^1/_2$	1	$^1/_2$	4	$^1/_4$	1

$^3P_2\,^3D$	[(0)	(1)	(2)	(3)	0	1	2	3	4	5	6] : 2
theor.	$8^2/_3$	$3^1/_2$	$^1/_2$	0	1	$2^1/_4$	$4^1/_2$	1	$^1/_{12}$	0	0
experim.	5	4	$1^1/_2$	—	2	3	$4^1/_2$	2	$^1/_4$	—	—

$^3P_1\,^3D$	[(0)	(1)	(2)	(3)	0	1	2	3	4	5] : 2
theor.	0	$3^1/_2$	$1^1/_2$	0	3	$2^1/_4$	0	1	$^1/_4$	0
experim.	—	4	$2^1/_2$	—	4	$3^1/_2$	—	$2^1/_2$	$^1/_2$	—

$^3P_0\,^3D$	[(0)	(2)	0	2	4] : 2
theor.	$1^1/_3$	1	2	$^1/_2$	$^1/_6$
experim.	$2^1/_2$	2	$3^1/_2$	$1^1/_2$	1

Der Intensitätsverlauf stimmt qualitativ mit dem von Back gefundenen überein; um quantitative Übereinstimmung zu erhalten, sind genauere Messungen der Intensitäten erforderlich. Die nach den Backschen Messungen ausfallenden Komponenten erhalten alle die Intensität Null mit Ausnahme der Linie 5/3 der Kombination $^2P_{3/2}\,^2D$ von Na, die aber sehr schwach im Vergleich zu den übrigen Linien sein muß.

Die hier berechneten Intensitäten erfüllen die Bedingung, daß jede Komponente $P_i D$ im ganzen unpolarisiert ist.

Beim Paschen-Back-Effekt wird also der beobachtete Komponentenausfall durch das benutzte Modell erklärt, was zugleich eine Bestätigung der Quantenmechanik ist. — Back findet außerdem noch ein Ausfallen von Komponenten bei den Kombinationen $p_i d$ und $p_i'' d$ des Ca in schwachem Feld. Dieses wird nur durch ein entsprechend dem gestörten Intervallverhältnis abgeändertes Modell in Verbindung mit beginnender magnetischer Verwandlung erklärt werden können.

Hamburg, Institut für theoretische Physik.

Über die absolute Messung der Amplitude der elektrischen Schwingungen und die Partialfunken.

Von **V. Gaponov** in Moskau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1926.)

Die absolute Amplitude der elektrischen Schwingungen bei Funkenentladungen kann nach dem Potential des Vibrators berechnet werden. Nach der Wärmewirkung kann die Amplitude gefunden werden, wenn die Wellenlänge eine bestimmte Grenze nicht übersteigt und wenn die Dämpfung, die Anzahl der Stromunterbrechungen in einer Sekunde und die Anzahl der Partialfunken bekannt sind. Letztere kann in der Luft viele Hunderte erreichen und im Petroleum viele Tausende, da das Petroleum die Bogenbildung verhindert.

§ 1. Einführung. Arkadiew hatte festgestellt[1]), daß eine bedeutende Erhitzung der thermoelektrischen Detektoren, welche bei den schnellen Hertzschen Schwingungen stattfindet (und ihre Entdeckung ermöglicht), entweder durch die sehr große Anzahl der Partialfunken des Vibrators oder durch ein besonderes Regime des Funkens erklärt werden kann. Diese Frage betreffen auch die Versuche von Arkadiew und Leontiewa[2]), die eine außerordentlich kleine Dämpfung der Obertöne von kleinen Hertzschen Vibratoren wahrscheinlich machen. Man kann an die Lösung der Frage gehen, indem man die Integralwirkung der Funkenentladung mit einem Thermodetektor studiert. Die erste Amplitude des Stromes bei der Funkenentladung des Kondensators kann nach der Formel

$$J_v = \frac{2\pi C V}{T} \tag{1}$$

berechnet werden, wo C die Kapazität, T die Periode und V das Entladungspotential bedeuten. Zweitens kann man die Stromamplitude nach der Erwärmung des Thermodetektors, der in den Schwingungskreis eingeschaltet ist, nach der Formel

$$J_e = 2\, i_e \sqrt{\frac{r_1}{r_2}\,\frac{\delta}{n\,p}} \tag{2}$$

bestimmen. Hier bedeuten $\delta = \gamma / T$ das logarithmische Dämpfungsdekrement, p die Anzahl der Unterbrechungen des Stromes, der das Induktorium speist, n die mittlere Anzahl der Partialfunken für eine

---

[1]) Untersuchungen über Elektromagnetismus (Abh. d. Elektrot. Prüfungsinst. Nr. 6, redig. von W. Arkadiew), S. 130, 1925 (russ.).

[2]) ZS. f. Phys. **38**, 706, 1926.

Entladung, i_e die Stärke des Gleichstromes, welche dieselbe Erwärmung des Thermodetektors ergibt wie der Schwingungsstrom, r_1/r_2 das Verhältnis des Thermodetektorwiderstandes beim Gleichstrom zu demjenigen bei hoher Frequenz. Bei den meisten Versuchen konnte man $r_1 = r_2$ setzen, d. h. ohne Korrektion auf die Hautwirkung rechnen. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, den Charakter der Entladung bei 1 m und 10 m langen Wellen zu untersuchen und die Grenzen zu bestimmen, innerhalb welcher man sich der Gleichung (2) bedienen kann.

§ 2. **Methode und Apparate.** Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 gegeben. Die Kapazität C wurde mit einer Selbstinduktion in Form eines Drahtkreises oder eines Rechtecks mit eingeschalteter Funkenstrecke F geschlossen. Man veränderte die Wellenlänge, indem

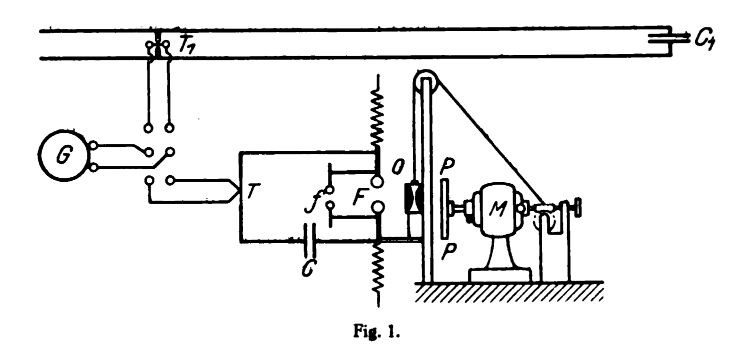


Fig. 1.

man einen Kondensator durch einen anderen ersetzte. Zur Messung des Entladungspotentials nach der Funkenlänge diente das Funkenmikrometer f, welches mit möglichst kurzen Drähten parallel der Funkenstrecke F eingeschaltet wurde. Die Wellenlänge wurde mit Hilfe des Resonanzkreises gemessen [1]), der aus einer bekannten Selbstinduktion in Form von parallelen Drähten mit beweglichem Thermoelement T_1 bestand, sowie aus einer bekannten Kapazität in Form eines Luftkondensators C_1. Die Kapazität C_1 konnte man verschieden groß nehmen oder gar vollständig ausschalten. Die Messungen der Galvanometerausschläge bei der Verschiebung des Thermoelementes längs der Drähte, die nach der Art von mehrmaligem Zurückkehren zu irgend einem auf den Drähten festgesetzten Punkt durchgeführt wurden, ermöglichten die Wellenlänge und die Summe der Dämpfungsdekremente zu finden. Setzt man voraus, daß die Dämpfung des Resonators durch seinen Widerstand bestimmt

1) P. Drude, Ann. d. Phys. **9**, 611, 1902.

wird, und beachtet man den Ausstrahlungsverlust nicht, so kann man das Dämpfungsdekrement des Resonators aus der Formel

$$\gamma = \frac{RT}{2L} \tag{3}$$

berechnen, wo R den Widerstand und L die Selbstinduktion bezeichnen. Auf diese Weise kann man die Dämpfung des Vibrators bestimmen. Zur Messung von i_e ging der Schwingungsstrom des Vibrators durch einen dünnen Draht, auf welchem sich ein Tropfen Schellack mit darin eingetauchter Lötstelle des mit dem Galvanometer verbundenen Thermoelementes befand. Dieser Thermodetektor, in Fig. 1 mit T bezeichnet, wurde mit Gleichstrom geeicht.

Am Anfang, bei Versuchen mit langen Wellen, als es noch wenig Partialfunken gab, wurde es möglich, ihre Anzahl mit Hilfe eines sich langsam drehenden Spiegels zu bestimmen. Aber diese Methode, welche überhaupt nur grobe Resultate ergab, erwies sich für eine große Anzahl von Funken als vollständig unzulässig. Darum wurde der Funken, ausgenommen bei der Welle 71 m, stets auf einer sich drehenden lichtempfindlichen Platte photographiert. Der Funken wird mittels des Objektivs O, welches längs der vertikal führenden Rinnen verschiebbar ist, auf das Zentrum der photographischen Platte projektiert, die auf der Achse des Motors M befestigt ist. Die Achse des Motors läuft am anderen Ende in eine mit einem Zahnrad verbundene Schraube aus; die Achse des Zahnrades ist mittels einer über eine Rolle geführten Schnur mit dem Objektiv verbunden. Infolgedessen bedeckt sich die Platte bei der Drehung des Motors mit Funkenbildern, die in einer Spirale liegen. Darunter sind die einzelnen Gruppen von Partialfunken leicht zu unterscheiden, und ihre mittlere Anzahl np ist leicht zu finden. Fig. 2 zeigt Beispiele solcher Photographien, die zu verschiedenen Betriebsarten des Induktoriums gehören: zum Gleichstrom mit verschiedenen Unterbrechern und zum Wechselstrom ohne Unterbrecher.

Besondere Versuche, um den Einfluß der Eigenschaften des Induktoriums und des Unterbrechers auf die einzelne Entladung festzustellen, wurden nicht gemacht; jedoch kann man auf Grund der erhaltenen Ergebnisse sagen, daß kein starker Einfluß bemerkt wurde. Die Messungen wurden mit Funken in der Luft und in Petroleum durchgeführt.

§ 3. Entladungen in der Luft. Die Entladungen in der Luft zeigen, was die Verteilung der Partialfunken anbetrifft, ein buntes Bild, und nur durch Zählen der Funken bei einer großen Anzahl von Ent-

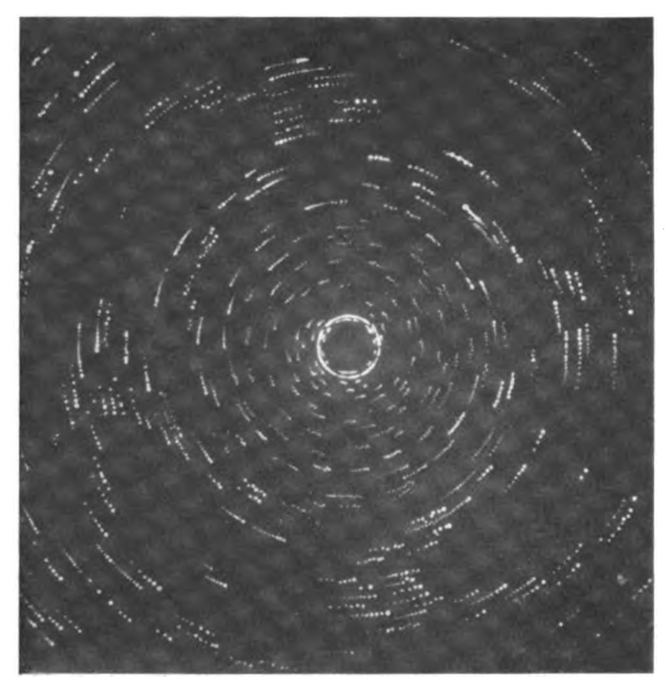


Fig. 2. Unterbrecher „Rotax".

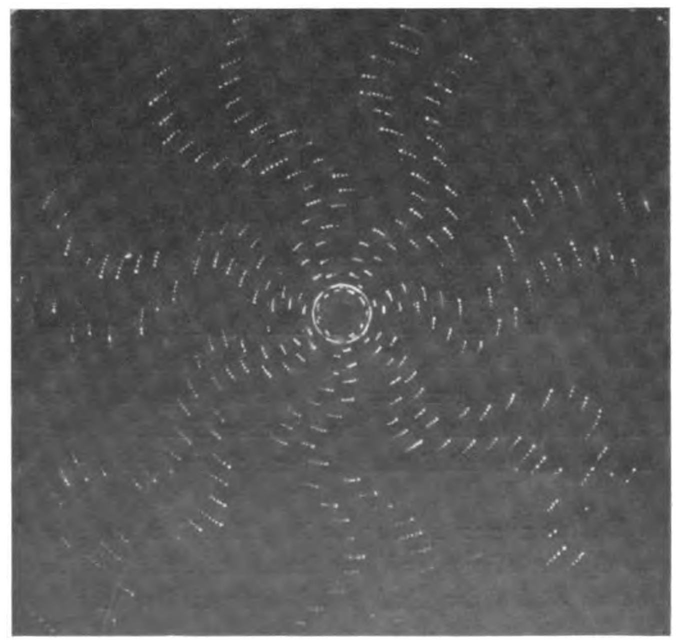


Fig. 3. Hammerunterbrecher.

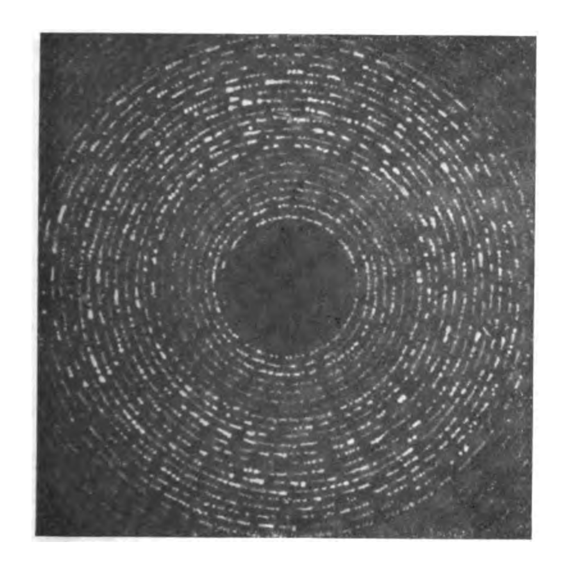


Fig. 4. Unterbrecher nach Simon.

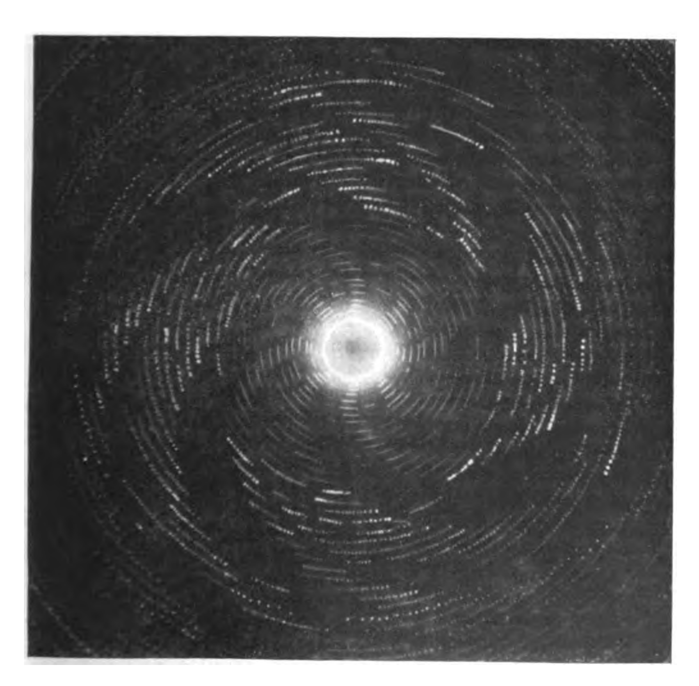


Fig. 5. Wechselstrom.

ladungen kann man ihre mittleren Zahlen n und p bestimmen. Bei einer Wellenlänge von 71 m und von 29,3 m stellt die Entladung Gruppen von 1 bis 80 Funken in jeder Gruppe dar und die einzelnen Funken sind von verschiedener Helligkeit (Fig. 6, I). In Tabelle 1 sind einige Zahlen aus einer langen Reihe von Beobachtungen mitgeteilt. Aus ihnen ist ersichtlich, daß bei diesen Wellenlängen J_v systematisch J_e nicht übersteigt. Dies weist darauf hin, daß trotz der verschiedenen Helligkeit das Entladungspotential der Partialfunken sich nicht so sehr von dem Potential V des ersten Funkens jeder Gruppe, der mittels des Mikrometers f gemessen wird, unterscheidet, um es nach dem Unterschied

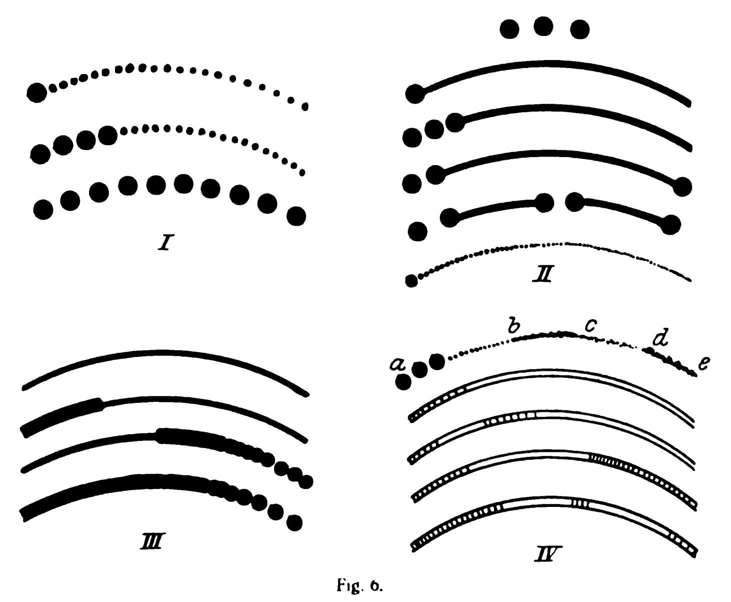


Fig. 6.

zwischen J_v und J_e bemerken zu können. In Tabelle 1 sind noch die Werte t, das ist die Zeit zwischen zwei Partialfunken, angeführt. Diese Zeit konnte man annähernd aus der Drehungsgeschwindigkeit der Platte und aus den Abständen zwischen den Funkenbildern bestimmen.

Im Fall der Welle von 71 m zeigte sich, daß man einen Vergleich von J_v und J_e auch in dem Resonanzkreis vornehmen konnte; dabei wurden die Werte des maximalen Potentials auf der Kapazität C_1 aus den Kurven der Arbeit von A. Leontiewa[1]) über die Entladungspotentiale bei schnellen elektrischen Schwingungen entnommen. Die

[1]) A. Leontiewa, Phys. ZS. **23**, 33, 1922. Abh. d. Elektrot. Prüfungsinst. Nr. 6, S. 119, 1925.

Messungen ergeben in den Fehlergrenzen eine Übereinstimmung zwischen J_r und J_e des sekundären Kreises. Weiterhin wurden keine Messungen im Resonanzkreis angestellt, da die Funkenlänge in ihm sehr klein war. Bei der Wellenlänge 9,93 m (Tabelle 1) haben wir schon eine systematische Divergenz von J_e und J_v, wobei J kleiner als J_v ist.

Tabelle 1.

λ m	f mm	t sec	n	J_r Amp.	J_e Amp.
71	1,0	—	1	208	201
71	0,24	—	1	84	119
71	0,80	—	8	163	105
71	0,44	—	5	106	77
29,3	0,12	von $6 \cdot 10^{-4}$ bis $1{,}5 \cdot 10^{-4}$	50	56	60
29,3	0,21		43	77	65
29,3	0,3		13,2	97	90
29,3	0,52		2,4	141	185
9,93	0,12	$3{,}1 \cdot 10^{-5}$ und mehr	5,5	34	21,3
9,93	0,35		7,1	65	53
9,93	0,50		3,1	83	67
9,93	0,70		2,5	105	75
4,44	0,25	von $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$	41	17	15,7
4,44	0,38		36	23	15
4,44	0,5		14,7	30	16,5
4,44	1,02		14,7	46	26,7

Hieraus folgt, daß die wahre Funkenzahl n größer als diejenige n' ist, die man auf Grund der Gleichung (2)

$$n' = \frac{4\, i_e^2\, \delta}{J_r^2\, p} \tag{4}$$

erwarten konnte. Dies erklärt sich durch die größere restliche Ionisation der Funkenstrecke, welche infolge der Verkürzung der Zeit t entsteht. Das Entladungsbild ist in Fig. 6. II gegeben. Die langen Funken geben eine kleine Anzahl Partialfunken. Bei Verkleinerung von f zeigen sich ununterbrochene Bogenentladungen, die mit Partialfunken abwechseln. Bei weiterer Verkleinerung von f unter bestimmten Bedingungen (im gegebenen Fall bei $f = 0{,}12$ mm) besteht die ganze Entladung aus Partialfunken, deren Zahl 700 in jeder Entladung erreicht (unteres Bild, Fig. 6. II). Noch kürzere Funken bilden wieder ununterbrochene Bogenentladungen, gemischt mit Entladungen aus Partialfunken.

Für eine Welle von 4,44 m war es schwer, n zu finden, da die Zeit t, welche die Funken trennt, sehr klein ist und darum eine große Drehungsgeschwindigkeit nötig war. Hier wurde nur die untere Grenze der Funkenzahl n bestimmt; die Entladung ist in Fig. 6. III dargestellt. Sie hat das Aussehen eines Bandes von ungleicher Breite und Helligkeit.

Den breiteren und helleren Teil bilden die Partialfunken, die zusammengeflossen sind: am Anfang und Ende der Entladung sind sie geteilt. Der weniger helle und schmalere Teil ist die Bogenentladung. Er zerfällt auf keiner Stelle bei den angewandten Drehungsgeschwindigkeiten in einzelne Funken. Um n zu finden, bestimmte man die „Dichtigkeit“ der Funken an derjenigen Stelle, wo sie sich zu teilen begannen, und eben diese Dichtigkeit wurde den Stellen zugeschrieben, wo die Funken zusammengeflossen erschienen, und deren „Dichtigkeit“ also bedeutend größer ist. Es ist klar, daß wir bei dieser Art der Zählung die unterste Grenze von n und folglich die oberste Grenze von J_e erhalten. Ungeachtet dessen war immer J_v größer als J_e. Das war auch zu erwarten, da hier t, sogar für die geteilten Funken, noch kleiner war.

Endlich stellte es sich beim Photographieren des Funkens des Induktoriums selbst (alter Apparat von Carpentier mit einer Spulenlänge von 40 cm) heraus, daß diese Entladung ebenso Partialfunken aufweist (bis zu 100 auf eine Entladung). Diese Entladung ist in Fig. 6, IV dargestellt, alle Bilder außer dem oberen. Sie hat das Aussehen von zwei langen parallelen Streifen, die durch einen dunklen Raum getrennt sind. Diese Streifen entsprechen zwei der hellsten Stellen der Bogenentladung des Induktoriums, welche sich neben den Elektroden befinden. Auf dem Hintergrunde dieser Bogenentladung finden die kurzdauernden partialen Schwingungsentladungen statt. Sie leuchten auf dem ganzen Raum zwischen den Elektroden und haben auf der Photographie das Aussehen von schmalen Querstreifen. Den Funken des Induktoriums gelang es nur bei großer Länge des Funkens f zu photographieren; dabei zeigte es sich, daß bei einer Dauer der Entladung von $8 \cdot 10^{-3}$ sec der Zeitraum, der von einem Partialfunken bis zum anderen verstreicht, bei f gleich 1 mm etwa $2 \cdot 10^{-5}$ sec und bei f gleich 2,5 mm etwa $4 \cdot 10^{-5}$ sec ist. Überhaupt ist die Entladungszeit des Induktoriums für die verschiedenen Typen von Entladungen äußerst verschieden. Die Entladung kann aus einem Funken bestehen, dann ist gewöhnlich diese Zeit sehr kurz, etwa 10^{-6} sec, und von dem Entladungsvorgang des Kondensators abhängig. Für eine Entladung, die aus vielen Partialfunken besteht, beträgt die Zeit 0,003 sec, und für eine Bogenentladung oder eine solche, die aus einer sehr großen Anzahl von Partialfunken besteht, erreicht sie bei sehr kleinem f 0,015 bis 0,018 sec.

§ 4. Der Funken im Petroleum. Das Photographieren von Funken in Petroleum ist schwerer als von solchen in der Luft, infolge von Lichtabsorption in der schnell schmutzig werdenden Flüssigkeit:

darum gelangen hier bedeutend weniger photographische Aufnahmen. Die Resultate sind in Tabelle 2 gegeben, wobei in der Spalte f nicht die Funkenlänge im Petroleum, sondern diejenige im Funkenmikrometer zu verstehen ist. Die ersten fünf Reihen beziehen sich auf eine Wellenlänge von 30 m; sie lehren, daß J_v und J_e innerhalb der Fehlergrenzen keine Divergenz zeigen.

Die Größenordnung der Funkenzahl ist dieselbe wie auch im Falle einer Entladung in der Luft bei entsprechender Wellenlänge; hier hat das Vorhandensein der Flüssigkeit fast keinen Einfluß auf die Entladung. Die folgenden drei Reihen gehören zu $\lambda = 10{,}6$ m, wobei hier die photographischen Aufnahmen weniger verläßliche Resultate ergeben: die Entladung ist in dem oberen Bilde der Fig. 6, IV dargestellt. Die Funkenanzahl in den Teilen ab und cd kann man zählen, aber in den Teilen bc und de nicht. Die Aufnahme an dieser Stelle ist nicht deutlich gelungen, weil die Funken tiefer in der Flüssigkeit übergesprungen waren.

Tabelle 2.

λ m	f mm	n	J_v Amp.	J_e Amp.
30	0,24	4,8	81,6	89
30	0.23	26,6	80	91
30	0,65	4,4	161	161
30	0,33	10,6	95	97
30	0.46	12,3	126	118
10,6	0,35	130	62	53
10,6	0,35	32	62	74
10,6	0,54	69	82	60
10,6	0,65	16,3	94	83
4,44	1,3	60	55,4	31,4

Wenn man die Funken nur in den Teilen ab und cd zählt, so erhält man die untere Grenze von n und die obere von J_e. In Tabelle 2 wurde es ebenso gemacht, so daß in Wirklichkeit die Divergenz zwischen J_v und J_e noch größer ist. In einer der angeführten Zeilen ist $J_e > J_v$. Das trat ein, als zu viel undeutliche Stellen auf der Photographie waren. Zieht man diesen Umstand in Betracht, so findet man wieder, daß $J_v > J_e$. So kann man bei $\lambda = 10{,}6$ m immer sagen, daß $J_v > J_e$ ist. In der letzten Zeile ist das beste Resultat für $\lambda = 4{,}44$ m angegeben; hier ist wieder $J_v > J_e$. Bei den kürzeren Funken gelang es nicht, ganz sichere Resultate zu erhalten.

In Tabelle 3 ist die Funkenzahl im Petroleum gegeben, die für $\lambda = 10{,}6$ m bei kleinem f nach der Formel (4) berechnet wurde. In der ersten Spalte ist die Stromstärke, die das Induktorium speist, ge-

*

geben. Wie schon klargelegt wurde, geben diese Zahlen die unterste Grenze der Funkenzahl. Hier ist zu bemerken, daß man aus dem Aussehen der Entladung (Fig. 6. IV) schließen kann, daß der anfängliche und die folgenden Funken je durch die verschiedenen Medien gehen: wahrscheinlich springt der erste durch die Flüssigkeit über, die folgenden dagegen durch ihren Dampf.

Tabelle 3.

J Amp.	f mm	n'
3	0,02	1600
4	0,03	1200
3	0,05	860
3	0,10	365
4	0,12	543

§ 5. Ergebnisse. 1. J_v bezeichnet die Amplitude der Schwingungen, nach dem anfänglichen Funkenpotential der Entladung V berechnet, J_e die mittlere Amplitude, nach der Wärmewirkung berechnet. Bis zu einem gewissen λ, welches bei den angewandten Apparaten zwischen 10 und 30 m liegt, fällt J_v mit J_e zusammen, d. h. das Entladungspotential aller Funken war gleich; aber schon bei $\lambda = 10$ m ergibt der Unterschied im Entladungspotential der einzelnen Funken eine merkliche Divergenz zwischen J_v und J_e.

2. Zwischen $\lambda = 10$ m und $\lambda = 30$ m lag die Grenze, bis zu welcher man nach der Formel (4) die Funkenzahl aus J_v und aus der Erwärmung des Thermodetektors bestimmen kann. Bei kleineren Wellenlängen kann man nur die untere Grenze der Partialfunkenzahl erhalten.

3. Letzteres geschieht darum, weil die Zeit t, die von einem Partialfunken bis zum anderen verstreicht, sich mit der Verkürzung der Welle und der Funkenlänge vermindert. In diesen Versuchen veränderte sie sich von $6 . 10^{-4}$ bis $5 . 10^{-6}$ sec. Bei kleinem t kann die Ionisation der Funkenstrecke nicht verschwinden, und man erhält eine Verminderung des Entladungspotentials der Partialfunken.

4. Wenn man $n p$ kennt, kann man J_e finden; $n p$ kann man bestimmen, indem man die Funken photographiert, wobei die Schwierigkeiten mit der Verkürzung der Funkenlänge f und der Wellenlänge λ (Verminderung der Kapazität) wachsen. Die Grenzen, welche es gelungen ist zu erreichen, sind aus obigem zu ersehen. Bei einer Funkenlänge von 0,12 mm erreicht die Anzahl der Partialentladungen zwischen den Messingelektroden in der Luft etwa 700.

5. Die Zeitdauer des Entladungsstromes eines Induktoriums stieg bis zu Hundertsteln einer Sekunde.

6. In einer Flüssigkeit (Petroleum) ist die Zahl der Partialfunken dann größer als in der Luft, wenn unter denselben Bedingungen (Kapazität. Funkenlänge und Stromstärke, welche das Induktorium speist) in der Luft ununterbrochene Bogenentladungen entstehen. Das Petroleum verhindert die Bogenbildung und verwandelt die ununterbrochene Entladung in eine Entladung mit Partialfunken, deren Anzahl einige Tausend erreichen kann.

Zum Schluß spreche ich Prof. W. Arkadiew meinen aufrichtigen Dank aus für die Anregung und die Leitung dieser Arbeit. Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Ersten Moskauer Universität auf Kosten des Magnetometrischen Laboratoriums des Elektrotechnischen Prüfungsinstituts ausgeführt.

Über die Bewegungsgleichungen des Relativitätsprinzips.

Von **Heinrich Mandel** in Petersburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Juni 1926.)

Es wird untersucht, welche Form der Bewegungsgleichungen des Relativitätsprinzips die natürlichste Verallgemeinerung der klassischen Bewegungsgleichungen darstellt. Dabei definiert man den Vierervektor des Eigenimpulses, dessen Ableitung nach der Eigenzeit die Inertialkraft ergeben soll. Seine Richtung ist immer die der Vierergeschwindigkeit; der hinzukommende Proportionalitätsfaktor („der Massenskalar") ist gleich der Ruhenergiedichte.

Einleitung. Die Bewegungsgleichungen als vierdimensionale tensorielle Gleichungen zu schreiben, war die erste Aufgabe der Relativitätsdynamik. Um die dabei folgenden dreidimensionalen Bewegungsgleichungen nach dem üblichen Sinne der klassischen Theorie deuten zu können, stellt sich als zweite Aufgabe ein, die wichtige Möglichkeit der Einführung einer skalaren Ruhemasse zu untersuchen.

Dies hat sich als möglich erwiesen [1]) nur für den Spezialfall des Energietensors, welcher z. B. dem materiellen Punkte entspricht. Dann stellt sich der Impuls als ein Vierervektor dar, der dem Produkt aus der Vierergeschwindigkeit und der Masse gleich ist. Die Masse ist hier der einzigen Ruhekomponente des Energietensors gleich, die die Rolle eines Skalars spielt. Es wird noch ein (der „hydrodynamische") Spezialfall des Energietensors genannt [2]), wo der dreidimensionale Impulsvektor dem der dreidimensionalen Geschwindigkeit parallel weist; bemerkenswert ist, daß der Proportionalitätsfaktor, der hier hinzutritt und den Namen „Masse" bekommt, nicht der Ruheenergie $\left(\text{mit } \frac{1}{c^2} \text{ multipliziert}\right)$ gleich ist. Der Fall wird auch hier weiter behandelt.

Im allgemeinen (wie auch z. B. für den Tensor der Energie- und Spannungsdichte des elektromagnetischen Feldes) gibt es überhaupt keinen Vierervektor des Impulses; die drei Impulskomponenten des Energietensors zeigen nicht die Richtung der dreidimensionalen Geschwindigkeit an und „der Begriff der Masse verliert damit jede Bedeutung" [3]).

Wenn die Verhältnisse bei den Grundlagen der Dynamik so verwickelt liegen, so darf die Frage gestellt werden, ob die Bewegungs-

---

[1]) M. v. Laue, Die Relativitätstheorie 1, 209, 1921.
[2]) Z. B. s. H. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 1921, S. 185.
[3]) Vgl. M. v. Laue, l. c., 1911, S. 168.



gesetze im Vierdimensionalen überhaupt in der Literatur des Relativitätsprinzips richtig formuliert waren. Eine sorgfältige Analyse der in der Dynamik des Relativitätsprinzips an der Stelle der Bewegungsgleichungen der klassischen Dynamik stehenden Gleichungen ist das Ziel der vorliegenden Arbeit. Die vermutete Antwort gibt für den allgemeinen Fall des Energietensors die Möglichkeit, einen Skalar der Masse zu definieren, der der Ruheenergie gleich ist.

I. Es ist möglich, den Energietensor rein formell in ganz willkürlich gewählte Summanden zu teilen, d. h. wir können schreiben:

$$T_i^k = \sum_\alpha T^{(\mathfrak{a})k}_{\;\;i}. \tag{1}$$

Sodann teilen wir die Viererkraft

$$F_i = \sum_\alpha F^{(\mathfrak{a})}{}_i$$

in der Art, daß für jeden Summand $F^{(\alpha)}$ die Gleichung

$$F^{\mathfrak{a}}{}_i = \Delta\mathrm{iv}_k\, T^{(\mathfrak{a})k}_{\;\;i} \tag{2}$$

gilt. ($\Delta\mathrm{iv}_k$ stellt eine symbolische Tensoroperation dar und bezeichnet:

$$\sum_{k=1}^{4} \frac{\partial}{\partial x^k}.$$

Auf ähnliche Weise führen wir einen dreidimensionalen symbolischen Vektor mit

$$\mathrm{div}_k = \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x^k}$$

ein). Nun nehmen wir an, daß die Gleichungen

$$F_i = \sum_\alpha F^{(\mathfrak{a})}{}_i = \sum_\alpha \Delta\mathrm{iv}_k\, T^{(\mathfrak{a})k}_{\;\;i} = \Delta\mathrm{iv}_k\, T_i^k = 0 \tag{3}$$

als Grundlage der Relativitätsdynamik dienen sollen. Wir bezeichnen dies als „Gleichgewichtsbedingungen".

Bilden wir aus den Tensoren $T^{(\mathfrak{a})}$ zwei Gruppen, die wir mit a und b bezeichnen, so daß:

$$T = \sum_\alpha T^{(\mathfrak{a})} = T^{\mathfrak{a}} + T^{b}, \tag{4}$$

und wenden wir auf den Tensor T die Formel (6) an, so lassen sich die Gleichungen (3) in der Form

$$-F_i^{\mathfrak{a}} = \Delta\mathrm{iv}_k\, T^{b\,k}_{\;\;i} \tag{3a}$$

schreiben.

In dieser Form sollen sie dem Sinne nach den Bewegungsgleichungen entsprechen. Die mögliche Umgestaltung dieser Formel, die den dabei

vorkommenden Größen die gewünschte physikalische Deutung geben soll, wollen wir hier weiter untersuchen.

Die Teilung des Tensors T kann z. B. so vorgenommen werden, daß ein Teil den Energietensor des elektromagnetischen Feldes darstellt, der andere dagegen die übrigen Summanden des Energietensors enthält, die wir dann kurz als „mechanische" bezeichnen. Dann können wir z. B. im Falle eines einzigen Elektrons von der Wirkung der elektromagnetischen Kraft seines eigenen Feldes auf die mechanische Masse seines Energietensors sprechen. Wenn wir nach der Mieschen Theorie den „mechanischen" Teil auch als elektromagnetisch auffassen wollen, so ändert das nichts in unserer Teilung [wie es auch bei G. Mie durchgeführt ist [1])], auch nichts in unserer Sprechweise.

Soll der Energietensor T rein elektromagnetisch sein, so können wir diesen Tensor so zerteilen, daß z. B. T^b den Energietensor des Feldes eines einzelnen Elektrons (b) darstellt, $F^a = \Delta\mathrm{iv}\, T^a$ dagegen die pondermotorische Kraft die alle übrig gebliebenen auf das ausgewählte Elektron (b) ausüben. (Selbstverständlich wird $T^a = T - T^b$ auch vom Felde des besprochenen Elektrons (b) beeinflußt, weil der Energietensor von dem des Feldes quadratisch abhängt.)

II. Die Maßbestimmung soll pseudoeuklidisch gewählt werden, daher sollen im Ausdruck für das Linienelement

$$d\tau^2 = \sum_{ik=1}^{4} g_{ik}\, dx^i\, dx^k \tag{5}$$

im Koordinatensystem K die g_{ik} überall folgende Werte haben:

$$g_{44} = 1; \quad g_{11} = g_{22} = g_{33} = -1; \quad g_{ik} = 0, \quad i \neq k. \tag{5a}$$

Als Vierergeschwindigkeit definieren wir:

$$Y^i = \frac{dx^i}{d\tau}; \tag{6}$$

indem wir

$$Y^2 = Y^3 = 0$$

setzen, wird

$$Y^1 = Y^4 \frac{dx^1}{dx^4} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \cdot \beta, \tag{7}$$

wo

$$\beta = \sum_{i=1}^{3} \left(\frac{dx^i}{dx^4}\right)^2; \quad x^4 = ct$$

sein soll.

---

[1]) G. Mie, Ann. d. Phys. **37**, 525, 1912.

Lassen wir einen Beobachter mit einem materiellen Teilchen immer zusammen wandern und eine Weltlinie beschreiben, die wir „Anfangsweltlinie" nennen werden und deren Bogenlänge die Eigenzeit τ des Beobachters mißt. Wir nehmen an, daß es für jeden Wert $\tau = \tau_1 = \text{const}$ ein geradliniges orthogonales Koordinatensystem $\mathring{K}^b$ gibt, dessen Achse $\mathring{X}^4$ die Anfangsweltlinie im Punkte $\tau = \tau_1$ berührt, und daß die in jedem Punkte der durch den Berührungspunkt gezogenen Hyperebene $\mathring{x}^4 = \mathring{x}_1^4 = \text{const}$ sich befindende, dem Tensor T^b entsprechende Materie ruht (d. h. daß für $\mathring{x}^4 = \mathring{x}_1^4$ die Komponenten $\mathring{T}^{b4}_{\ i} = \mathring{T}^{bi}_{\ 4} = 0$ sind). Dann folgt, daß in jedem anderen System K die Anfangsweltlinie in jedem Punkte sich durch eine derartige Hyperebene $\mathring{V}$ schneiden läßt, so daß alle dem Tensor T^b entsprechende Materie in ihr dieselben Werte für die Vierergeschwindigkeit hat. Die beschriebenen Weltlinien, die zu jeder Hyperebene $\mathring{V}$ immer senkrecht bleiben, sind dann sämtlich einander parallel [1]).

Die dem Tensor T^a entsprechende Materie kann dabei beliebige, verschiedene Geschwindigkeiten haben.

Dann können wir die Hyperebenen $\mathring{V}$ als Koordinatenebenen, die Anfangsweltlinie als vierte Koordinatenachse eines krummlinigen orthogonalen Koordinatensystems $\tilde{K}^b$ wählen, welches die beschleunigte Materie T^b zur dauernden Ruhe transformiert. Die drei Raumkoordinatenachsen wählen wir: $\tilde{X}^1$ in der Ebene $(X^4 X^1)$ (in der auch der Vierervektor der Geschwindigkeit liegt), $\tilde{X}^2$ und $\tilde{X}^3$ parallel den X^2 und X^3. Die Differentiation der Transformationsformeln [1]):

$$\left.\begin{aligned} x^1 &= \alpha + \tilde{x}^1\, Ch\,\Theta, \\ x^2 &= \tilde{x}^2, \\ x^3 &= \tilde{x}^3, \\ x^4 &= \beta + \tilde{x}^1\, Sh\,\Theta \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

(wo α und β Funktionen nur von $\tilde{x}^4$ sind und

$$\frac{d\alpha}{d\tilde{x}^4} = Sh\,\Theta; \quad \frac{d\beta}{d\tilde{x}^4} = Ch\,\Theta.$$

die Richtung der Anfangslinie angeben) liefert

$$\left.\begin{aligned} dx^1 &= Ch\,\Theta\, d\tilde{x}^1 + (1 + \tilde{x}^1 b)\, Sh\,\Theta\, d\tilde{x}^4, \\ dx^2 &= d\tilde{x}^2, \\ dx^3 &= d\tilde{x}^3, \\ dx^4 &= Sh\,\Theta\, d\tilde{x}^1 + (1 + \tilde{x}^1 b)\, Ch\,\Theta\, d\tilde{x}^4, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

[1]) Vgl. W. Behrens und E. Hecke, Gött. Nachr. 1912, S. 850.

wo $\Theta(\bar{x}^4)$ den imaginären Winkel zwischen der Richtung der X^4 und der Anfangsweltlinie für den gegebenen Punkt $\bar{x}^4 = \tau = \text{const}$ angibt; $b = \frac{d\Theta}{d\bar{x}^4}$; $|b|$ ist dem absoluten Wert des Vierervektors der Beschleunigung gleich.

Sei D die Determinante:

$$D = \frac{\partial(x^1, x^2, x^3, x^4)}{\partial(\bar{x}^1, \bar{x}^2, \bar{x}^3, \bar{x}^4)} = 1 + \bar{x}^1 b. \tag{10}$$

Multipliziert man (3a) mit

$$d\Sigma = dx^1\, dx^2\, dx^3\, dx^4 = D\, d\bar{x}^1\, d\bar{x}^2\, d\bar{x}^3\, d\bar{x}^4 = D\, d\gamma\, d\tau,$$

wo $d\gamma = d\bar{x}^1\, d\bar{x}^2\, d\bar{x}^3$ ein Element der Hyperebene $\dot{V}$ darstellt, und integriert dann nach $d\Sigma$ über den ganzen vierdimensionalen Bereich innerhalb einer „Weltröhre“, die wir breit genug wählen wollen; an den Grenzen sollen nämlich die Größen $T^{bk}_{\;\;i}$ so kleine Werte annehmen, daß die über den ganzen Röhrenmantel erstreckten Oberflächenintegrale im Vergleich zu den Integralen, welche über die Querschnitte $\tau = \tau_1$ und $\tau = \tau_2$ erstreckt sind, vernachlässigt werden können (D muß aber im ganzen Bereich endlich bleiben); auf diese Weise erhält man:

$$\int\limits_{\tau_1}^{\tau_2} K_i^a\, d\tau = \int\limits_{\tau_1}^{\tau_2} d\tau \int F_i^a\, D\, d\gamma = -\int\limits_{V} \Delta\text{iv}_k\, T^{bk}_{\;\;i}\, d\Sigma \tag{11}$$

Wir wollen uns den physikalischen Sinn der linken Seite klar machen. Als Impulsdichte in irgend einem Punkte $k_i(\bar{x}^1\, \bar{x}^2\, \bar{x}^3)$ muß man das Integral

$$k_i = \int F_i\, d\tau^*$$

definieren, wo $d\tau^*$ ein Element der Weltlinie bedeutet, welche dem Punkte $(\bar{x}^1\, \bar{x}^2\, \bar{x}^3)$ entspricht.

Wir integrieren die Impulsdichte nach $d\gamma$

$$\int k_i\, d\gamma = \int d\gamma \int F_i\, d\tau^* = \iint d\tau\, d\gamma\, F_i \frac{d\tau^*}{d\tau}.$$

Es ist hier die Substitution

$$d\tau^* = \frac{d\tau^*}{d\tau}\, d\tau$$

anzuwenden, da der Gesamtimpuls nach $d\tau$ differenziert werden muß, wenn man die Gesamtkraft definieren will.

Auf diese Weise erhält man für die Gesamtkraft den folgenden Ausdruck:

$$K_i^a = \int F_i^a \frac{d\tau^*}{d\tau}\, d\gamma.$$

Man sieht leicht, daß

$$\frac{d\tau^*}{d\tau} = \frac{\frac{1}{b} + \tilde{x}^1}{\frac{1}{b}} = D \qquad (12)$$

ist, wie man sich auch aus der Fig. 1 überzeugen kann.

III. Auf die rechte Seite der Gleichung (11) wenden wir den Gaußschen Satz an. Wir betrachten folgende Beispiele, in welchen die Rechnung durchführbar ist, d. h. die Weltröhre genügend breit gewählt werden kann, so daß die Komponenten des Tensors T^b nur innerhalb dieser Weltröhre von Null verschieden sind.

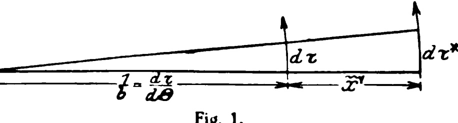


Fig. 1.

1. Ein System materieller Körper, in dem man die elektromagnetischen Felder vernachlässigt. Der entsprechende mechanische Energietensor ist von Null verschieden nur in dem Bereiche, wo sich Materie befindet.

2. Die Miesche Theorie der Ladung, wo außer dem klassischen Energietensor des elektromagnetischen Feldes noch ein neuer Bestandteil des Energietensors betrachtet wird, der der Ladung des Elektrons entspricht. Mit der Entfernung r vom Zentrum des Elektrons nimmt die Größe derartiger Tensorkomponenten wie $\frac{1}{r^6}$ ab.

3. Ein elektromagnetisches Feld, dessen Ladungen innerhalb einer Sphäre vom Radius ϱ bleiben und keine Ausstrahlung anregen. Die Komponenten T^{bk}_i des Energietensors des elektromagnetischen Feldes nehmen dann mindestens wie $\frac{1}{r^4}$ ab, wo r die Entfernung bis zu der Oberfläche ϱ sein soll; $r \gg \varrho$. Die Integrale der T^{bk}_i über den ganzen Röhrenmantel nehmen dann mindestens wie $\frac{A}{r^2}$ ab, wo A die maximale Länge der Weltlinien zwischen den Hyperebenen $\overset{\circ}{V}_1 (\tau = \tau_1)$ und $\overset{\circ}{V}_2 (\tau = \tau_2)$ ist; mit genügend großem r können diese Integrale immer beliebig klein gemacht werden.

So bleiben nur die Integrale der T^{bk}_i über die beiden Querschnitte $\overset{\circ}{V}_1$ und $\overset{\circ}{V}_2$ übrig. Die Richtung der zur Oberhyperfläche äußeren Normalen ist für die Hyperebene $\overset{\circ}{V}_2$ die der Weltlinie:

$$d n_2 = d \tau_2 ;$$

für $\overset{\circ}{V}_1$ dagegen die entgegengesetzte:

$$d n_1 = -d \tau_1 .$$

Jetzt kann man für die rechte Seite von (3a) die Umformung nach dem Gaußschen Satze schreiben:

$$\int \Delta\mathrm{iv}_k T^{b\,k}_{\;i}\, d\Sigma = \int\limits_{\overset{\circ}{V}_2} T^{b}_{\;i\,(n_2)}\, d\gamma_2 + \int\limits_{\overset{\circ}{V}_1} T^{b}_{\;i\,(n_1)}\, d\gamma_1$$

$$= + \int\limits_{\overset{\circ}{V}_2} T^{b}_{\;i\,(\tau)}\, d\gamma_2 - \int\limits_{\overset{\circ}{V}_1} T^{b}_{\;i\,(\tau)}\, d\gamma_1 . \qquad (13)$$

Da die T^{bk}_{i} und die Kosinus der Winkel $(d\tau, X^i)$, die die Weltlinie mit den Koordinatenachsen bildet, Funktionen der Veränderlichen $\bar{x}^1 \bar{x}^2 \bar{x}^3 \bar{x}^4$ sind, ist das Integral $\int\limits_{\overset{\circ}{V}} T^{b}_{\;i\,(\tau)}\, d\gamma$ eine Funktion nur von $\bar{x}^4 = \tau$. So kommt

$$\int\limits_{\overset{\circ}{V}_2} T^{b}_{\;i\,(\tau)}\, d\gamma_2 - \int\limits_{\overset{\circ}{V}_1} T^{b}_{\;i\,(\tau)}\, d\gamma_1 = \int\limits_{\tau_1}^{\tau_2} d\tau \frac{d}{d\tau} \int T^{b}_{\;i\,(\tau)}\, d\gamma, \qquad (14)$$

und mit (3a) erhalten wir:

$$-\int\limits_{\tau_1}^{\tau_2} K^{a}_{\;i}\, d\tau = \int\limits_{\tau_1}^{\tau_2} d\tau \frac{d}{d\tau} \int T^{b}_{\;i\,(\tau)}\, d\gamma . \qquad (15)$$

Das Resultat ist unabhängig von der Wahl der Grenzen τ_1 und τ_2, also hat man:

$$-K^{a}_{i} = \frac{d}{d\tau} \int T^{b}_{\;i\,(\tau)}\, d\gamma\ ^{1}). \qquad (16)$$

Diese Gleichungen sind von den üblich gebrauchten Bewegungsgleichungen wesentlich verschieden, weil dort die „zeitlichen" Komponenten des Energietensors $T^4_1\, T^4_2\, T^4_3$ als Impuls-Dreiervektor gedeutet werden, der nach der Zeit $t = x^4$ differenziert wird; hier dagegen differenziert man nach dem Skalar der Eigenzeit (nach τ) diejenigen Komponenten $T_{1\,(\tau)}\, T_{2\,(\tau)}\, T_{3\,(\tau)}\, T_{4\,(\tau)}$, die in der Richtung der Weltlinie, d. h. der Eigenzeit genommen sind, und einen Vierervektor des „Eigenimpulses" bilden.

Damit bleibt der vektorielle Charakter der Formel (16) ungestört.

Wir wollen die rechte Seite von (16) untersuchen. Vorübergehend werden wir die Bedingungen (5a) fallen lassen und die allgemeine Maß-

---

[1]) Soweit mir bekannt ist, wurden die Bewegungsgleichungen in dieser Form von D. Hilbert in seinen Vorlesungen 1916 über die Miesche Theorie gegeben.



bestimmung (5) benutzen. Wir bezeichnen als „Skalar der Massendichte" die Invariante

$$\mu = \sum_{ik} T_{ik} Y^i Y^k = \mathring{T}_{44} \frac{1}{\mathring{g}_{44}} \cdot \tag{17}$$

Wenn man die Orthogonalitätsbedingungen für die vierte Achse hinzufügt:

$$\mathring{g}_{i4} = 0, \quad i = 1, 2, 3 \tag{18}$$

so bekommt man wegen $\frac{1}{\mathring{g}_{44}} = \mathring{g}^{44}$

$$\mu = \sum_{ik} T_{ik} Y^i Y^k = \mathring{T}_{44} \mathring{g}^{44} = \mathring{T}_4^4. \tag{17a}$$

Wir schreiben nun für $\int T_{i(\tau)} d\gamma$ den ausführlichen Ausdruck:

$$\sum_{k=1}^{4} \int T_i^k \sqrt{g} \operatorname{Cos}(X^k, d\tau) \frac{dx^1\, dx^2\, dx^3\, dx^4}{dx^k \operatorname{Cos}(X^k dn)} \cdot$$

Weiter haben wir

$$\operatorname{Cos}(X^k d\tau) = \frac{\sum_\beta X^k dx^\beta g_{k\beta}}{\sqrt{g_{kk}}\, X^k d\tau} = \frac{1}{\sqrt{g_{kk}}} \sum_\beta Y^\beta g_{\beta k} = \frac{1}{\sqrt{g_{kk}}} Y_k.$$

Da

$$dS^k = \frac{\sqrt{g}}{\sqrt{g_{kk}}} \frac{d\Sigma}{dx^k}$$

$(d\Sigma = dx^1\, dx^2\, dx^3\, dx^4)$ die natürlich gemessenen Elemente der Koordinatenhyperflächen $x^k = 0$ darstellen, so schreiben wir:

$$d\gamma = \frac{dS^k}{\cos(X^k, dn)}$$

und

$$\int T_{i(\tau)} d\gamma = \int \sum_k T_i^k Y_k d\gamma = \int H_i\, d\gamma, \quad i = 1, 2, 3, 4. \tag{19}$$

Wir beweisen: ist $\mathring{T}_4^i = 0$ für $i = 1, 2, 3$, so ist

$$H_i = \mu Y_i \tag{20}$$

(d. h. die Richtung der Weltlinie ist eine Hauptrichtung des entsprechenden Bestandteils des Energietensors T^b),

$$H_i = \sum_k T_i^k Y_k = \sum_{kl} g_{il} T^{kl} Y_k = \sum_{kl} g_{il} T_k^l \frac{dx^k}{d\tau}$$

$$= \sum_{kl\alpha\beta} g_{il} \left(\mathring{T}_\beta^\alpha \frac{\partial x^l}{\partial \mathring{x}^\alpha} \frac{\partial \mathring{x}^\beta}{\partial x^k} \right) \frac{dx^k}{d\tau} \tag{21}$$

oder wenn die Summation nach k ausgeführt ist:

$$H_i = \sum_{l\alpha\beta} g_{il} \mathring{T}_\beta^\alpha \frac{\partial x^l}{\partial \mathring{x}^\alpha} \frac{d\mathring{x}^\beta}{d\tau} \cdot$$

Nach (7) ist aber

$$\frac{d\overset{\circ}{x}^\beta}{d\tau} = \overset{\circ}{Y}^\beta = 0, \quad \beta = 1, 2, 3; \quad \overset{\circ}{Y}^4 = \frac{1}{\sqrt{\overset{\circ}{g}_{44}}};$$

so kommt es, daß (21) gleich ist:

$$\sum_{l\alpha} g_{il} \overset{\circ}{T}{}^\alpha_4 \frac{\partial x^l}{\partial \overset{\circ}{x}^\alpha} \frac{1}{\sqrt{\overset{\circ}{g}_{44}}}. \tag{22}$$

Da nach der Voraussetzung

$$\overset{\circ}{T}{}^1_4 = \overset{\circ}{T}{}^2_4 = \overset{\circ}{T}{}^3_4 = 0, \tag{23}$$

so bleibt von der Summe nach α nur das letzte Glied und wir erhalten:

$$\sum_l g_{il} \overset{\circ}{T}{}^4_4 \frac{\partial x^l}{\partial \overset{\circ}{x}^4} \frac{1}{\sqrt{\overset{\circ}{g}_{44}}} = \sum_l g_{il} \mu \frac{d x^l}{d\tau} = \mu Y_i, \tag{24}$$

da $d\tau = \sqrt{\overset{\circ}{g}_{44}}\, d\overset{\circ}{x}^4$ ist.

Der Eigenimpuls ist also ein Vierervektor, der die Richtung der Vierergeschwindigkeit hat, und sein absoluter Wert heißt Masse.

$$|H| = \mu, \tag{25}$$

da $|Y| = 1$ ist.

Wären die Bedingungen (23) nicht erfüllt, so hätte man aus (22)

$$H_i = \mu Y_i + V_i, \tag{20a}$$

wo V_i einen Vierervektor darstellt, der zu den Weltlinien normal ist und dessen Ruhekomponenten gleich

$$\overset{\circ}{V}{}^\alpha = \overset{\circ}{T}{}^\alpha_4 \overset{\circ}{Y}{}^4, \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad \overset{\circ}{V}{}^4 = 0$$

sind.

Wir kehren jetzt zu den Bedingungen (5a) zurück.

Nach (20) können die Bewegungsgleichungen endlich in der Form geschrieben werden:

$$-K^a = \frac{d}{d\tau} \int T^b_{i(\tau)} d\gamma = \frac{d}{d\tau} \int \mu^b Y_i \, d\gamma = M^b \frac{d}{d\tau} Y_i, \tag{26}$$

(wenn μ von τ unabhängig sein soll).

Das Integral

$$\int_{\overset{\circ}{V}} \mu^b \, d\overset{\circ}{V} = M^b,$$

das auch eine Invariante der Lorentztransformation darstellt, heißt dann die Masse der in dem Integrationsbereich der Hyperebene $\overset{\circ}{V}$ sich befindenden, dem Tensor T^b entsprechenden Materie.

So scheint uns hier bewiesen zu sein, daß in den betrachteten Fällen die Gleichungen (3a) tatsächlich die Verallgemeinerung der Bewegungsgleichungen darstellen, die als tensorielle Grundgleichungen der

Relativitätsdynamik angenommen werden können; in der Form (26) haben sie dann das wohlbekannte Aussehen der klassischen Bewegungsgleichungen. Die bekannten Begriffe der Masse, des Impulses und die Beziehungen zwischen ihnen bleiben damit bestehen und erlauben, das zweite Newtonsche Bewegungsgesetz einfach in der vierdimensionalen Sprechweise zu formulieren.

In derselben Form hatte H. Minkowski die Bewegungsgleichungen im Vierdimensionalen für den materiellen Punkt gegeben; man sieht ein, daß auch für einen Tensor mit beliebigen Spannungen keine Änderung in dem Bewegungsgesetz notwendig wird und daß man in den auf Seite 45 erwähnten Spezialfällen diesen Schluß als eine Folge von (3a) erhalten kann.

IV. Wir beschäftigen uns mit der Form der Bewegungsgleichungen, in welcher sie immer in der Relativitätsdynamik gebraucht werden.

Die rechte Seite von (3a) ist:

$$\varDelta\mathrm{iv}_k T^{b\,k}_{\;i} = \mathrm{div}_k T^{b\,k}_{\;i} + \frac{\partial}{\partial x^4} T^{b\,4}_{\;i},$$

wo $\mathrm{div}_k T^{b\,k}_{\;i}$ als innere Kräfte, $\frac{\partial}{\partial x^4} T^{b\,4}_{\;i}$ als Inertialkraft gedeutet wird.

Eine derartige Zerspaltung des $\varDelta\mathrm{iv}_k T^{b\,k}_{\;i}$ hat keinen invarianten Sinn im Vierdimensionalen; vom Standpunkte der sich verschieden bewegenden Beobachter wird sie in verschiedener Weise durchgeführt. Dagegen ist unsere Zerlegung des Tensors T nach den Summanden T^a und T^b eine ganz invariante Operation. Die Gleichungen

$$-F^a_i = \mathrm{div}_k T^{b\,k}_{\;i} + \frac{\partial}{\partial x^4} T^{b\,4}_{\;i} \tag{28}$$

müssen näher betrachtet werden.

Die $T^4_1\, T^4_2\, T^4_3\, T^4_4$ bilden selbstverständlich keinen Vierervektor. Diese vier Größen müssen wir mit den Komponenten des Vektors H_i vergleichen.

Mit

$$L_i Y^4 = T^4_i, \quad i = 1, 2, 3, 4 \tag{29}$$

definieren wir die Größen L_i, die wir Komponenten des „Quasivierervektors des Impulses“ nennen werden.

Wenn man die „relativen Spannungen“ einführt:

$$S^{b\,k}_{\;i} = T^{b\,k}_{\;i} - L^b_{\;i} Y^k, \quad i = 1, 2, 3, 4$$

so wird (28):

$$-F^a_i = \mathrm{div}_k S^{b\,k}_{\;i} + \varDelta\mathrm{iv}_k (L^b_i Y^k), \quad i = 1, 2, 3, 4, \tag{30}$$

das ist die Lagrangesche Form der Bewegungsgleichungen, in der sie immer gebraucht werden. Nach der Hyperebene V (x^4 = const) integriert, ergeben sie

$$-\int F^a_{\ i}\, d V = \frac{d}{d x^4} \int T^{b\,4}_{\ \ i}\, d V, \tag{31}$$

wo $d V = d x^1 d x^2 d x^3$ ist und $\frac{d}{d x^4} \int T^{b\,4}_{\ \ i}\, d V$ den aus dem System K gemessenen zeitlichen Zuwachs des Gesamtimpulses eines bewegenden Körpers bedeutet.

Wir wollen zeigen, daß es bequem ist, die Gleichungen in der Form (30) auch nach der Hyperebene $\overset{\circ}{V}$ (τ = const) zu integrieren.

Man beweist leicht, daß

$$\varDelta\mathrm{iv}_k L_i Y^k = \frac{d}{d\tau^*} L_i$$

ist. Tatsächlich ist

$$\varDelta\mathrm{iv}_k L_i Y^k = L_i \varDelta\mathrm{iv}_k Y^k + \sum_k Y^k \frac{\partial L_i}{\partial x^k}. \tag{32}$$

Doch haben wir

$$\varDelta\mathrm{iv}_k Y^k = 0 \tag{33}$$

für unser System von parallelen Weltlinien [1]); nun ist

$$Y^k = \frac{d x^k}{d \tau^*},$$

so daß

$$\varDelta\mathrm{iv}_k L_i Y^k = \sum_k \frac{\partial L_i}{\partial x^k} \frac{d x^k}{d\tau^*} = \frac{d}{d\tau^*} L_i,$$

und aus (30):

$$-F^a_i = \mathrm{div}_k S^{b\,k}_{\ \ i} + \frac{d}{d\tau^*} L^b_{\ i}, \quad i = 1, 2, 3, 4 \tag{34}$$

oder nach $\overset{\circ}{V}$ integriert

$$-\int_{\overset{\circ}{V}} F^a_i\, d\gamma = \int_{\overset{\circ}{V}} \frac{d}{d\tau^*} L^b_{\ i}\, d\gamma + \int_{\overset{\circ}{V}} \mathrm{div}_k S^{b\,k}_{\ \ i}\, d\gamma. \tag{34a}$$

V. Der Unterschied zwischen (34a) und (26) liegt nicht in dem letzten Gliede, das hier als Spannungskraft gedeutet wird, und das in (26) in der Inertionskraft enthalten ist, sondern in dem Prinzip der unternommenen Teilung. Von (34a) kommen wir wieder zu (26) zurück,

[1]) Vgl. M. Born, Ann. d. Phys. **30**, 19, 1909.

indem wir in (34) eine neue, diesmal invariante Teilung des Tensors T^b durchführen. Zerlegt man nämlich T^b nach den Summanden [1])

$$T^{b\,k}_{\;\;i} = \mu^b Y^k Y_i + A_i^k = A_i^k + B_i^k, \tag{35}$$

so finden wir aus (34)

$$-F_i^a - \operatorname{div}_k S^{A\,k}_{\;\;i} = \frac{d}{d\tau^*}(L_i^A + L_i^B), \tag{36}$$

weil alle $S_i^{B\,k} \equiv 0$ sind. Einer invarianten Teilung (35) entspricht aber:

$$-\Delta\mathrm{iv}_k(T^{a\,k}_{\;\;i} + A_i^k) = \Delta\mathrm{iv}_k B_i^k = \frac{d}{d\tau^*} L_i^B = \frac{d}{d\tau^*}\mu^b Y_i, \tag{36a}$$

da nach (32) und (33) die Beziehungen bestehen:

$$\Delta\mathrm{iv}_k B_i^k = \Delta\mathrm{iv}_k \mu^b Y^k Y_i = \mu^b Y_i \Delta\mathrm{iv}_k Y^k$$
$$+ \sum_k \frac{dx^k}{d\tau^*}\frac{\partial}{\partial x^k}\mu^b Y_i = \frac{d}{d\tau^*}\mu^b Y_i = \frac{d}{d\tau^*} L_i^B. \tag{37}$$

Nach (12) haben wir

$$\frac{d}{d\tau^*}\mu^b Y_i = -\tilde{x}^1 b \frac{d}{d\tau^*}\mu^b Y_i + \frac{d}{d\tau}\mu^b Y_i \tag{38}$$

oder mit (36a):

$$-F_i^a - \Delta\mathrm{iv}_k A_i^k + \tilde{x}^1 b \frac{d}{d\tau^*}\mu^b Y_i = \frac{d}{d\tau}\mu^b Y_i. \tag{39}$$

VI. Nach der Hyperebene $\overset{\circ}{V}$ integriert, muß dies mit (26) zusammenfallen. Um das zu zeigen, wenden wir die Umformung (11), (12), (13) auf den Tensor A_i^k an; dann hat man wegen $\mu^A \equiv 0$

$$\int (\Delta\mathrm{iv}_k A_i^k) D\, d\gamma = \frac{d}{d\tau}\int H^A d\gamma = 0. \tag{40}$$

Aus (40) schließt man, daß

$$\int \Delta\mathrm{iv}_k A_i^k\, d\gamma = -\int \tilde{x}^1 b \Delta\mathrm{iv}_k A_i^k\, d\gamma, \tag{41}$$

und (39) ergibt:

$$\int \left\{F_i^a - \tilde{x}^1 b\left(\Delta\mathrm{iv}_k A_i^k + \frac{d}{d\tau^*}\mu^b Y_i\right)\right\} d\gamma = -\frac{d}{d\tau}\int \mu^b Y_i\, d\gamma$$

oder nach (37), (35)

$$\int \{F_i^a - \tilde{x}^1 b \Delta\mathrm{iv}_k T^{b\,k}_{\;\;i}\}\, d\gamma = -\frac{d}{d\tau}\int \mu^b Y_i\, d\gamma, \tag{42}$$

was mit (3a) die gesuchten Gleichungen (26) ergibt.

---

[1]) Die letzteren können hier als „Tensor der Inertialskraft“ (B_i^k) und „Tensor der Spannungskraft“ (A_k^i) bezeichnet werden.

Wenn man den Unterschied zwischen den rechten Seiten von (36) und (36a) illustrieren will, schreibt man mit Hilfe der Lorentzschen Tensortransformationen, die die Komponenten $\mathring{T}^{b\,k}_{\;i}$ in dem Ruhesystem $\mathring{K}$ einführen,

$$\left.\begin{aligned} L^b_1 &= L^A_1 + L^B_1 = (\mathring{T}^{b\,1}_{\;1} + \mathring{T}^{b\,4}_{\;4})\, Y_1, \\ L^b_2 &= L^A_2 \qquad\quad = \mathring{T}^{b\,1}_{\;2}\,\beta, \\ L^b_3 &= L^A_3 \qquad\quad = \mathring{T}^{b\,1}_{\;3}\,\beta \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

in Übereinstimmung mit der Formel (37), nach welcher

$$L^B_i = \mu^b Y_i = H^b_i$$

(da $Y_2 = Y_3 = 0$). Dagegen liegt L^A_i und damit im allgemeinen auch L^b_i nicht in der Richtung der Geschwindigkeit.

So sind die Verhältnisse auch im Falle eines elektromagnetischen Feldes. Nur bei einem ruhenden Elektron werden die Integrale

$$\int\limits_{\mathring{V}} L^A_2\, d\gamma \quad \text{und} \quad \int\limits_{\mathring{V}} L^A_3\, d\gamma$$

der kugelförmigen Symmetrie des Feldes wegen gleich Null [doch nicht $\int\limits_{\mathring{V}} L^A_1\, d\gamma$, das gleich $\frac{1}{3}\int\limits_{\mathring{V}} L^B_1\, d\gamma$ ist] [1]).

VII. Wie man aus (43) sich leicht überzeugt, gibt es einen Spezialfall des Energietensors, in welchem die L^b_i, $i = 1, 2, 3$, einen Dreiervektor bilden, der der Dreiergeschwindigkeit parallel weist.

Das ist der Fall, wenn die $T^{b\,k}_{\;i}$ sich folgendermaßen ausdrücken lassen:

$$T^{b\,k}_{\;i} = -p\,\delta^k_i + (\mu^b + p)\, Y^k Y_i = A^k_i + B^k_i,$$

wo μ^b und p Skalare sind. Dann wird:

$$H^b_i = H^A_i + H^B_i, \qquad \text{für } i = 1, 2, 3, 4,$$

dagegen

$$\begin{aligned} L^b_i &= \qquad\quad L^B_i = (\mu^b + p)\, Y_i = H^B_i, \qquad \text{für} \quad i = 1, 2, 3, \\ L^b_4 &= L^A_4 + L^B_4 = (\mu^b + p\,\beta^2)\, Y_4, \end{aligned}$$

weil $L^A_4 = -p\,(1-\beta^2)\, Y_4$ ist.

Doch bilden die $L^b_1\, L^b_2\, L^b_3$ einen Dreiervektor: $L^b_i = (\mu^b + p)\, Y_i$, $i = 1, 2, 3$, und $(\mu^b + p)$ ist ein Proportionalitätsfaktor, der hier die Rolle der Masse spielt.

Man sieht ein, daß in diesem Falle, in welchem die dem Quasiimpulsvektor L^b_i (des Tensors $T^{b\,k}_{\;i}$) entsprechende Masse $(\mu^b + p)$ nicht dem Skalare μ^b gleich ist, ihre Größe μ^B dem Massenskalar [gemäß unserer Definition (17)] des Tensors B entspricht.

---

[1]) Vgl. M. v. Laue, l. c. S. 134.

VIII. Bis jetzt haben wir nur die geradlinige Bewegung behandelt. Wir versuchen noch einige Bemerkungen über kreisförmige Bewegung mit konstanter Geschwindigkeit zu machen. Auch in diesem Falle ist es wohl möglich, die Bewegung eines „starren Körpers" zu definieren.

Der Punkt, der die Anfangsweltlinie beschreibt, soll um die X^3-Achse des K-Systems gleichförmig rotieren. Zur Zeit $x^4 = 0$ lassen wir ihn die Koordinaten haben: $x^1 = \varrho$, $x^2 = x^3 = x^4 = 0$. Sein Abstand von der X^3-Achse soll also immer gleich ϱ bleiben. Der Winkel Θ zwischen der X^4-Richtung und der Anfangsweltlinie bleibt dabei stets konstant.

Es ergibt sich dann das orthogonale „mitbewegte Koordinatensystem" durch die Transformationsformeln:

$$
\begin{aligned}
x^1 &= \bar{x}^2 \operatorname{Cos} u = \bar{x}^2 \operatorname{Cos}\left(\frac{\bar{x}^1}{\bar{x}^2}\, Ch\,\Theta + \frac{\bar{x}^4}{\bar{x}^2}\, Sh\,\Theta\right),\\
x^2 &= \bar{x}^2 \operatorname{Sin} u,\\
x^3 &= \bar{x}^3,\\
x^4 &= \bar{x}^4\, Ch\,\Theta + \bar{x}^1\, Sh\,\Theta.
\end{aligned}
$$

Die Bereiche $\bar{x}^2 = 0$ und $\bar{x}^2 = \infty$ müssen der Singularitäten wegen ausgeschlossen bleiben.

Die Determinante

$$D = \frac{\partial(x^1, x^2, x^3, x^4)}{\partial(\bar{x}^1, \bar{x}^2, \bar{x}^3, \bar{x}^4)}$$

ergibt sich gleich 1. Die Weltlinien sind alle einander parallele Schraubenlinien, doch die Vierergeschwindigkeit bleibt nicht konstant; sie verändert sich aber nur mit $\bar{x}^2$. Die Weltlinien werden normal durch eine Schar von Schraubenhyperflächen geschnitten, die die Rolle der Hyperebenen $\mathring{V}$ spielen. Doch stellt im allgemeinen eine Weltröhre, von zwei solchen Hyperflächen geschnitten, nicht einen geschlossenen Raum dar, so daß man nicht immer den Gaußschen Satz anwenden kann, um die Bewegungsgleichungen aus (3a) herzuleiten.

Über die Beschaffenheit der sichtbaren Sonnenoberfläche.

Von **V. Ambarzumian** und **N. Kosirev** in Leningrad.

(Eingegangen am 27. März 1926.)

Die sichtbare Sonnenoberfläche ist ein Sammelbild von maximal-ausstrahlenden Schichten entsprechend verschiedenen Wellenlängen, d. h. Schichten, die uns die größte Menge von Strahlenenergie zukommen lassen. Diese Schichten sind in verschiedenen Höhen gelagert, einander nicht ähnlich (nicht konzentrisch) und haben keine genaue sphärische Form; außerdem ist sowohl ihre Höhe, als auch Form mit der Zeit veränderlich.

§ 1. Gegenwärtig besteht kein Zweifel darüber, daß die Sonnenoberfläche von Gasen gebildet wird, die sich teilweise sogar in ionisiertem Zustand befinden. Von einem tropfenflüssigen Zustand kann keine Rede sein, da die Temperatur dieser Oberfläche scheinbar die kritische Temperatur aller bildenden Gase bedeutend übersteigt. Aber wodurch unterscheidet sich physikalisch die Sonnenoberfläche — die Photosphäre — von den übrigen Sonnenschichten, die sich gleichfalls in gasartigem Zustand befinden? Die vorliegende Abhandlung hat die Aufgabe, diese Frage aufzuklären. Die wichtigste Eigenschaft der Sonnenoberfläche besteht nach unserer Meinung darin, daß sie uns die größte Menge von Strahlenenergie zukommen läßt. Deswegen werden wir im Laufe dieser Darlegung unter der Sonnenoberfläche die maximal-ausstrahlende Schicht verstehen. Die Höhe dieser maximal-ausstrahlenden Schicht ist selbstverständlich von der Verteilung des Strahlungs- und Absorptionsvermögens der verschiedenen Sonnenschichten abhängig. Daher ist es leicht zu ersehen, daß wir für Strahlen von verschiedenen Wellenlängen auch verschiedene Schichten erhalten, aus denen die größten Lichtmengen zu uns gelangen werden. Außerdem weicht, wie es die weitere Darlegung zeigen wird, die Form dieser maximal-ausstrahlenden Schichten von der sphärischen etwas ab. Wir wollen im voraus betonen, daß diese Ansicht über die Struktur der sichtbaren Sonnenoberfläche (als gasartige Schicht) nach den Forschungen Schwarzschilds der beobachteten Schärfe der sichtbaren Sonnenkonturen nicht widerspricht. Ferner werden wir versuchen, auf Grund von experimentellen Ergebnissen und theoretischen Überlegungen über die Form dieser maximal-ausstrahlenden Schichten (verschiedener Wellenlängen) und ihre gegenseitigen Abstände Aufklärung zu schaffen.



§ 2. Wir nehmen an, daß eine Oberfläche, die das Licht einer gegebenen Wellenlänge (λ) ausstrahlt, eine sphärische Form hat, und daß von ihr und nur von ihr zu uns die Hauptmenge von Strahlenenergie gegebener λ gelangt. Wir wollen mit J die Helligkeit des Strahles bezeichnen, der längs der Normalen zur Sonnenoberfläche verläuft. In diesem Falle kann in einer Schicht von unendlich kleiner Dicke die Absorption mittels folgender Formel ausgedrückt werden:

$$dJ = -a\varrho J dh, \tag{1}$$

wo a der Absorptionskoeffizient, ϱ die Schichtdichte und h die Höhe ist, die auf der Sonnenoberfläche gleich Null ist und in Richtung zum Zentrum hin negativ genommen wird. Nehmen wir an, daß ein Strahl, dessen ursprüngliche Helligkeit J_0 ist, alle Schichten der Sonnenatmosphäre, deren Höhe wir mit h_0 bezeichnen, durchkreuzt. Dann erhalten wir durch Integration der Formel (1) in den Grenzen von 0 bis h_0:

$$\frac{J_1}{J_0} = e^{-a\int\limits_0^{h_0}\varrho\, dh}, \tag{2}$$

wo J_1 die Helligkeit des Strahles nach seinem Austritt aus der Atmosphäre (die beobachtete Helligkeit) und e die Basis der natürlichen Logarithmen ist. Wir führen die Bezeichnung ein:

$$k = \int\limits_0^{h_0}\varrho\, dh, \tag{3}$$

wo k für alle in ein und derselben sphärischen Schicht gelegenen Punkte konstant bleibt.

Die Formel (2) kann weiter folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\frac{J_1}{J_0} = e^{-ak}. \tag{4}$$

Für Strahlen, die unter den Winkeln α_1 und α_2 zur Normalen verlaufen, d. h. für Strahlen, die von den verschiedenen Punkten der Sonnenoberfläche zu uns gelangen und auf der heliozentrischen Winkeldistanz α_1 und α_2 vom Scheibenzentrum gelegen sind, haben wir:

$$\frac{J_1}{J_0} = e^{-ak\sec\alpha_1}, \quad \frac{J_2}{J_0} = e^{-ak\sec\alpha_2}, \tag{5}$$

wo J_1 und J_2 die sichtbaren Helligkeiten der Punkte sind.

Wenn wir die erste Gleichung (5) durch die zweite dividieren und das Ergebnis logarithmieren, erhalten wir:

$$a\,k = \frac{\lg J_1 - \lg J_2}{\sec \alpha_2 - \sec \alpha_1}. \tag{6}$$

Die im Zähler stehenden Logarithmen haben alle als Basis e. Dieselbe Formel, in dezimalen Logarithmen dargestellt, lautet:

$$a\,k\,M = \frac{\lg_{10} J_1 - \lg_{10} J_2}{\sec \alpha_2 - \sec \alpha_1}, \tag{7}$$

wo M der Modul der dezimalen Logarithmen ist. Die links in der Gleichung (7) stehende Größe muß konstant sein, wenn die Annahme, von der wir ausgegangen sind, richtig wäre, und zwar daß alle Punkte, deren Helligkeiten in die rechte Gleichungsseite (7) eingesetzt werden können, auf der Oberfläche ein und derselben sphärischen Schicht gelegen sind.

§ 3. Indem wir zur Ausrechnung der Größe $a\,k\,M$ die Zahlenangaben benutzten, die Abbot[1]) für die Verteilung der Helligkeit auf der Sonnenscheibe erhielt, kamen wir zu dem Ergebnis, daß diese Größe nicht konstant bleibt. Und zwar erhielten wir bei der Ausrechnung von $a\,k\,M$ für verschiedene Punktpaare, die einander nahe, jedoch auf verschiedenen Abständen vom Mittelpunkt der Sonnenscheibe gelegen waren, für alle Wellenlängen bei Zunahme der erwähnten Distanz stets eine Abnahme von $a\,k\,M$. Dasselbe ist auch aus der Tabelle 1 (die die Größen $a\,k\,M$ enthält) ersichtlich.

In dieser Tabelle ist λ in $m\mu$ ausgedrückt und die D sind die Distanzen von Punktpaaren der Sonnenscheibe, die in Radiusabschnitten dargestellt sind. Es ist klar, daß solch eine bedeutende Veränderung von $a\,k\,M$ nicht allein mit Beobachtungsfehlern erklärt werden kann, sondern es muß eine Fehlerhäufigkeit der Annahme zugelassen werden, die als Grundlage der Formel (7) genommen wurde, d. h. daß besagte Punktpaare, deren wir uns zur Ausrechnung von $a\,k\,M$ bedient hatten, nicht auf der Oberfläche der sphärischen Schicht gelegen sind. Wir lassen eine solche Deutung der Abnahme von $a\,k\,M$ gelten, da sie gänzlich mit den theoretischen Erwägungen übereinstimmt, auf die in § 7, 8 und 9 näher eingegangen werden wird. Außerdem kann, wie es unmittelbar zu ersehen ist, eine systematische Veränderung von $a\,k\,M$ in so hohem Grade

[1]) Annals of the Astrophysical Observatory of the Smithsonian Institution **4**, 1922, Washington.

Tabelle 1.

i \ D	0 0,20	0,20 0,40	0,40 0,55	0,55 0,65	0,65 0,75	0,75 0,825	0,825 0,875	0,875 0,92	0,92 0,95
323	0.880	0,415	0,293	0,272	0,258	0,236	0,183	0,142	0,112
386	0,445	0,346	0,323	0,282	0,244	0,194	0,195	0,123	0,096
433	0,485	0,327	0,277	0,264	0,222	0,201	0,155	0,102	0,096
456	0,315	0,279	0,255	0,227	0,209	0,178	0,147	0,121	0,089
481	0,280	0,275	0,234	0,217	0,191	0,161	0,140	0,107	0,084
501	0,330	0,251	0,226	0,209	0,185	0,152	0,131	0,097	0,079
534	0.285	0,262	0,213	0,190	0,172	0,144	0,118	0,093	0,067
604	0,230	0,206	0,192	0,167	0,147	0,119	0,100	0,081	0,059
670	0.205	0,184	0,161	0,188	0,103	0,107	0,088	0,076	0,052
699	0.215	0,170	0,160	0,145	0,125	0,100	0,085	0,070	0,050
866	0,170	0,145	0,129	0,111	0,098	0,081	0,070	0,055	0,042
1031	0,050	0,125	0,113	0,100	0,089	0,074	0,061	0,028	0,053
1225	0,115	0,104	0,106	0,083	0,084	0,068	0,055	0,043	0,033
1655	0,075	0,090	0,069	0,058	0,054	0,045	0,040	0,031	0,025
2097	0,075	0.066	0,062	0,055	0,048	0,038	0,040	0,027	0,022

nur auf Kosten einer Veränderung von $k = \int_0^{h_0} \varrho\, dh$ stattfinden, d. h. auf Kosten einer Veränderung der unteren Grenze des angeführten Integrals.

§ 4. Wir können ohne beträchtlichen Fehler annehmen, daß jedes Paar nahe gelegener Punkte sich auf ein und demselben Niveau vom Sonnenzentrum befindet. Nehmen wir zwei willkürliche Punktpaare, die vom Scheibenzentrum α_1 und α_2, α_3 und α_4 weit entfernt sind, und lassen wir k_1 und k_2 gewisse Werte der Größe k sein, die wir nun als veränderliche Größe betrachten wollen, so erhalten wir analog zur Formel (7):

$$a k_1 M = \frac{\lg_{10} J_1 - \lg_{10} J_2}{\sec \alpha_2 - \sec \alpha_1} = n_1, \quad a k_2 M = \frac{\lg_{10} J_3 - \lg_{10} J_4}{\sec \alpha_4 - \sec \alpha_3} = n_2, \tag{8}$$

und nach Division der ersten Gleichung (8) durch die zweite

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{n_1}{n_2}, \tag{9}$$

wo die Größen n_1 und n_2 aus direkten Beobachtungen erhalten werden und in Tabelle 1 angeführt sind.

Durch Erweiterung der Formel (9) finden wir:

$$\frac{\int_{h_1}^{h_0} \varrho\, dh}{\int_{h_2}^{h_0} \varrho\, dh} = \frac{n_1}{n_2}. \tag{10}$$

Wenn uns die Verteilung der Sonnendichten in verschiedenen Höhen bekannt wäre, so könnten die angeführten Integrale als Höhenfunktionen ausgerechnet werden, und im Zusammenhang damit könnten wir die Differenz $h_2 - h_1$ erhalten. Jedoch ist dieser Zusammenhang sehr kompliziert und nur wenig erforscht. Um uns aber eine Vorstellung, wenn auch nur von der Größenordnung dieser Differenz, zu machen, wollen wir die grobe Annahme gelten lassen, daß die Dichten nach der Laplaceschen Formel abnehmen:

$$\varrho = c e^{-ch}; \tag{11}$$

in dieser Formel ist $c = \frac{Mg}{RT}$, wo M das durchschnittliche Molekulargewicht der Gase der Sonnenatmosphäre, g die Beschleunigung der Schwerkraft, R die universale Gaskonstante $= 0{,}83 \cdot 10^8$ CGS bedeuten. Wir nehmen an, daß c konstant bleibt, d. h. wir lassen die Bezeichnungen M, g und T in verhältnismäßig engen Grenzen konstant erscheinen. Bei Einführung von (11) in (10) und nach Integration finden wir:

$$\frac{e^{-ch_1} - e^{-ch_0}}{e^{-ch_2} - e^{-ch_0}} = \frac{n_1}{n_2};$$

e^{-ch_0} ist der Druck an der oberen Atmosphärengrenze und kann als Null betrachtet werden. Damit kann die Formel vereinfacht werden zu

$$\frac{e^{-ch_1}}{e^{-ch_2}} = \frac{n_1}{n_2}. \tag{12}$$

Nach Logarithmieren erhalten wir:

$$ch_2 - ch_1 = \lg n_1 - \lg n_2,$$

$$h_2 - h_1 = \frac{1}{c}(\lg n_1 - \lg n_2). \tag{13}$$

Die Logarithmen der rechten Seite dieser Gleichung sind natürliche. Wenn wir h_1 als Nullpunkt betrachten wollen und die natürlichen Logarithmen durch dezimale ersetzen, so erhalten wir

$$h_2 = \frac{M}{c}(\lg_{10} n_1 - \lg_{10} n_2).$$

Werden die Höhen in Kilometern gerechnet, so beträgt $\frac{M}{c} \simeq 100$ [auf Grund der Untersuchungen von Russell und Stewart über den Druck

in der Sonnenatmosphäre [1])]. Alsdann gelangen wir zu dem endgültigen Ausdruck:

$$h_2 = 100\,(\lg_{10} n_1 - \lg_{10} n_2). \qquad (14)$$

Diese Formel ermöglicht es, sich eine Vorstellung von den Größen zu machen, die die Abweichung der Sonnenoberfläche von der sphärischen Form charakterisieren. Es soll ausdrücklich nochmals betont werden, daß diese Formel keine genauen, sondern nur angenäherte Größen ergibt.

§ 5. Wir wollen zur Erleichterung der Berechnungen annehmen, daß h_1 in Formel (13) die Höhe eines Punktpaares sei, die sich auf den Abständen 0,40 bis 0,55 vom sichtbaren Mittelpunkt der Sonnenscheibe befinden, d. h. wir lassen die Höhe dieser Punkte für den Nullpunkt der Höhenskale gelten. Die Differenzen der sichtbaren Helligkeiten von Punkten im Zentrum der Sonnenscheibe sind so gering, daß der relative Fehler ihrer Werte einige Zehner erreicht, was die Werte n_1 ungenau macht: sie können daher als Nullpunkt für Höhen nicht gebraucht werden. Sobald wir die Werte $\lg n_1$ für eine bestimmte Wellenlänge ein für allemal ausgerechnet haben, können wir durch Einsetzen verschiedener Werte von n_2 in die Formel (14) die Werte von h für die verschiedenen Entfernungen vom Scheibenzentrum erhalten. Es zeigt sich, daß die so ausgerechneten Werte von h mit der Entfernung vom Scheibenzentrum systematisch an Größe zunehmen, was auch für die Oberflächen sämtlicher Wellen von verschiedenen Längen gilt. Dies ist aus Tabelle 2 zu ersehen.

Die Anordnung dieser Tabelle ist die gleiche wie für Tabelle 1. Alle λ haben die Tendenz, in der Richtung vom Scheibenzentrum zum Scheibenrand größer zu werden. Einige Abweichungen können wohl durch die beträchtlichen relativen Beobachtungsfehler erklärt werden, was besonders deutlich am Scheibenzentrum hervortritt, wo die absoluten Größen der Helligkeitsdifferenzen, die in die Formel (7) eintreten, außerordentlich gering werden (siehe darüber oben). Die angeführte Tabelle enthält nur Höhendifferenzen von Punktpaaren, welche die Hauptmengen von Strahlen gegebener Wellenlänge ausstrahlen. Leider können auf Grund der angeführten Erwägungen die Entfernungen zwischen den Oberflächen verschieden langer Wellen nicht ausgerechnet werden, die aber

[1]) Russell and Stewart, Pressures at the sun's surface. Astrophys. Journ. 59. 1924, Nr. 1. — Kosirev und Ambarzumian, Eine Methode der Bestimmung der Höhe der Sonnenfackeln nach der Veränderung ihrer Helligkeit. Astron. Nachr. 226. 96, 1925.



Tabelle 2.

λ \ D	0 – 0,20 km	0,20 – 0,40 km	0,40 – 0,55 km	0,55 – 0,65 km	0,65 – 0,75 km	0,75 – 0,825 km	0,825 – 0,875 km	0,875 – 0,92 km	0,92 – 0,95 km
323	– 47,5	– 15,1	0,0	3,2	5,5	9,4	20,5	31,5	41,8
386	– 13,9	– 3,0	0,0	5,9	12,2	22,1	21,9	41,9	52,7
433	– 24,3	– 7,2	0,0	2,1	9,6	13,9	25,2	43,4	46,0
456	– 9,2	– 3,9	0,0	5,0	8,6	15,6	23,9	32,4	41,7
481	– 7,8	– 7,0	0,0	3,3	8,8	16,2	22,3	33,9	44,4
501	– 16,4	– 4,6	0,0	3,4	8,7	17,2	23,7	36,7	45,6
534	– 12,6	– 9,0	0,0	4,9	9,3	17,0	25,7	36,0	50,2
604	– 7,8	– 3,0	0,0	6,0	11,6	20,8	28,3	37,5	51,2
670	– 10,5	– 5,8	0,0	– 6,7	19,4	17,7	26,2	32,6	49,1
699	– 12,8	– 2,6	0,0	4,3	10,7	20,4	27,5	35,9	50,5
866	– 12,0	– 5,1	0,0	6,5	11,9	20,2	26,5	37,0	48,7
1031	+ 35,4	– 4,4	0,0	5,3	10,4	18,4	26,8	60,6	32,9
1225	– 3,5	+ 0,8	0,0	10,6	10,1	19,3	28,5	39,2	50,7
1655	– 3,6	– 11,5	0,0	7,5	10,6	18,6	23,7	34,7	44,0
2097	– 8,3	– 2,7	0,0	5,2	11,1	21,3	19,0	36,1	45,0

trotzdem doch existieren und sogar, wie es aus der weiteren Darlegung zu ersehen sein wird, ganz bedeutende Größen erreichen können.

§ 6. Wenden wir uns nun einigen theoretischen Überlegungen zu, die dieselbe Frage behandeln. Stellen wir uns eine Gaskugel vor, deren Dichte und Temperatur von innen nach außen abnehmen. Jede Schicht dieser Kugel sendet dem Beobachter, der sich in einem beliebigen, außerhalb dieser Kugel gelegenen Punkte des Weltraumes befindet, eine bestimmte Strahlenmenge gegebener Wellenlänge zu. Bei genügender Größe dieser Kugel kann für ihre zentralen Teile die ganze Menge der erwähnten Strahlenemission, wegen ihrer bedeutenden Absorption, für alle Wellenlängen praktisch als Null betrachtet werden. Dasselbe gilt auch für die peripherischen Teile dieser Kugel, da ihre Temperatur, Dichte und folglich auch ihr Emissionsvermögen unbedeutend sind. Also stammt das Maximum der zum Beobachter gelangenden Strahlenenergie aus einer gewissen, genau bestimmten Schicht, die zwischen dem Zentrum und der Peripherie gelegen ist. Diese Schicht wollen wir als maximal-ausstrahlende Schicht für die gegebene Wellenlänge (λ) bezeichnen. Die Lage dieser Schicht ist vom Absorptionskoeffizienten abhängig, und es erscheint daher ganz natürlich, daß maximal-ausstrahlende Schichten verschiedener Wellenlängen einander inkongruent sind. Ferner ist ganz verständlich, daß die Höhe der maximal-ausstrahlenden Schicht der gegebenen λ mit der Entfernung vom Mittelpunkt der sichtbaren Scheibe dieser Kugel zunimmt. Dieses ist auch, wie aus dem vorhergehenden Paragraphen zu ersehen war, mit direkten Beobachtungen an der Sonne bestätigt worden. Wir

wollen aber versuchen, die erwähnten Betrachtungen in bezug auf die Sonne und die Sterne auch mathematisch zu begründen.

§ 7. Wir nehmen an, daß wie bei den Sternen, so auch besonders bei der Sonne die Temperatur, die Dichte und der Absorptionskoeffizient sich kontinuierlich, ohne plötzliche Übergänge ändern, d. h. entgegengesetzt dem, was wir im Bau einzelner Planeten beobachten. Bezeichnen wir mit dJ_0 die wahre Helligkeit einer gewissen unendlich schmalen Schicht, mit dJ_1 die sichtbare Helligkeit dieser Schicht, mit ϱ die Dichte, mit h die Höhe eines gewissen Punktes, mit h_0 die Höhe der oberen Grenze des Gaskörpers und mit a den Absorptionskoeffizienten, so erhalten wir in Analogie zu Formel (2):

$$dJ_1 = dJ_0 \, e^{-\int_h^{h_0} a \varrho \, dh \, . \sec \alpha} \, . \tag{15}$$

Hier und auch ferner wollen wir, um genauere Ergebnisse zu erhalten, a als Funktion der Höhe betrachten. Ferner können wir annehmen, daß

$$dJ_0 = a \varrho E_\lambda \, dh, \tag{16}$$

wo a den Strahlenemissionskoeffizienten bedeutet, der nach dem Kirchhoffschen Gesetz dem Absorptionskoeffizienten gleich ist, und E_λ das Strahlungsvermögen des absolut schwarzen Körpers bei gegebener Temperatur und Wellenlänge. Durch Einsetzen von Formel (16) in (15) erhalten wir:

$$\frac{dJ_1}{dh} = a \varrho E_\lambda \, e^{-\sec \alpha \int_h^{h_0} a \varrho \, dh} \, . \tag{17}$$

Da wir aber die maximal-ausstrahlende Schicht erforschen wollen, so müssen wir die maximale Bedeutung der rechten Seite der Formel (17) als Funktion von h finden.

Durch Differentiation erhalten wir:

$$\frac{d^2 J}{dh^2} = e^{-\sec \alpha \int_h^{h_0} a \varrho \, dh} \left[\varrho E_\lambda \frac{da}{dh} + a E_\lambda \frac{d\varrho}{dh} + a \varrho \frac{dE_\lambda}{dh} + a^2 \varrho^2 E_\lambda \sec \alpha \right]. \tag{18}$$

Im Grenzfalle soll dieser Ausdruck gleich Null sein. Da der Ausdruck aus zwei Faktoren besteht, sind zwei Fälle möglich:

$$1. \qquad e^{-\sec \alpha \int_h^{h_0} a \varrho \, dh} = 0, \tag{19}$$

was keinen physikalischen Sinn hat, da der Exponent dieses Ausdrucks bei endlichen Kugeldimensionen und endlicher Größe des Absorptions-

koeffizienten und der Dichte in seiner absoluten Größe keinesfalls unendlich sein kann.

$$2. \quad \varrho E_\lambda \frac{d a}{d h} + a E_\lambda \frac{d \varrho}{d h} + a \varrho \frac{d E_\lambda}{d h} + a^2 \varrho^2 E_\lambda \sec \alpha = 0. \qquad (20)$$

Wir schreiben diese Gleichung in der Form:

$$a \varrho \frac{d E_\lambda}{d h} = - E_\lambda \left[\varrho \frac{d a}{d h} + a \frac{d \varrho}{d h} + a^2 \varrho^2 \sec \alpha \right]$$

oder

$$\frac{d E_\lambda}{E_\lambda} = - \left[\frac{d a}{a} + \frac{d \varrho}{\varrho} + \sec \alpha \, . \, a \varrho \, d h \right]. \qquad (21)$$

Durch Integrieren finden wir:

$$\lg E_\lambda + C = - \left[\lg a + \lg \varrho + \sec \alpha \int_0^h a \varrho \, d h \right], \qquad (22)$$

wo C die Integrationskonstante und h die Höhe der maximal-ausstrahlenden Schicht der gegebenen Wellenlänge sind. Die erhaltene Gleichung verbindet die Größen, die der Zustand der maximal-ausstrahlenden Schicht, d. h. die Oberfläche des betreffenden Sternes, charakterisiert. Aus Formel (22) läßt sich eine Beziehung zwischen der Dichte, der Temperatur (die in E_λ enthalten ist) und dem Absorptionskoeffizienten auf der Sternoberfläche herleiten. Es ergibt sich bereits aus dem Charakter der Gleichung (22), die die Dichte, die Temperatur, den Absorptionskoeffizienten, die Wellenlänge und $\sec \alpha$ (die außer den beiden letzten Größen Höhenfunktionen sind) miteinander verbindet, daß diese Höhe von $\sec \alpha$ und λ abhängen muß. Somit wird unsere Hypothese in § 6, die bereits experimentell bestätigt ist, auch theoretisch vollkommen gerechtfertigt. Alles Gesagte gilt auch für die Sonne. Für jede Wellenlänge hat die Sonne eine entsprechende maximal-ausstrahlende Oberfläche, und die Photosphäre ist ein Sammeleindruck aller dieser Oberflächen. Bei Betrachtung der Sonne durch verschiedene Lichtfilter sehen wir ihre verschiedenen Oberflächen, die, wie es aus der weiteren Darlegung zu ersehen sein wird, auch ohne einander parallel zu sein verlaufen können.

§ 8. Wir wollen als Druckeinheit den Druck auf die Oberfläche der gegebenen Wellenlänge im Scheibenmittelpunkt annehmen und den Absorptionskoeffizienten auf diese Einheit beziehen, so kann in Formel (7) $k = 1$ angenommen werden. Dann kann der Absorptionskoeffizient nach folgender Formel ausgerechnet werden:

$$a = \frac{1}{M} \cdot \frac{\lg_{10} J_1 - \lg_{10} J_2}{\sec \alpha_2 - \sec \alpha_1}. \qquad (23)$$

In der Gleichung der maximal-ausstrahlenden Schicht kann die Absorptionskoeffizient gleichfalls gleich Eins gesetzt werden. Um sich eine gewisse, wenn auch nur eine annähernde Vorstellung von der Form der sichtbaren Sonnenoberfläche zu machen, wollen wir die Richtigkeit der Formel (11) voraussetzen. Unter der Annahme, daß der Nullpunkt die Höhe der maximal-ausstrahlenden Schicht im Mittelpunkt der sichtbaren Scheibe sei, und daß in einer sehr schmalen Zone die Veränderlichkeit des E_λ außer acht gelassen werden kann, erhalten wir auf Grund von Formel (22):

$$\lg E_\lambda + C = -[\lg a + \lg c\, e^{-ch} + a \sec\alpha (1 - e^{-ch})], \qquad (22\,\text{a})$$

$$\lg E_\lambda + C = -[\lg a + \lg c]. \qquad (22\,\text{b})$$

Die zweite Formel gilt für den Scheibenmittelpunkt. Durch Vergleichung erhalten wir

$$[1 - e^{-ch}]\, a \sec\alpha = c h. \qquad (24)$$

Ferner ergibt sich

$$\sec\alpha = \frac{ch}{a\,[1 - e^{-ch}]}. \qquad (25)$$

Die Formel (25) charakterisiert die Abweichung von der sphärischen Form der maximal-ausstrahlenden Schicht, und zwar von Strahlen, deren Absorptionskoeffizient gleich a ist. Leider kann die Gleichung (24) nach h nicht aufgelöst werden. Setzt man $c = \frac{1}{45}$, in derselben Weise, wie wir es oben gemacht haben $\left(\frac{M}{c} \simeq 100\right)$, so erhalten wir:

$$\sec\alpha = \frac{h}{45\,a\left[1 - e^{-\frac{h}{45}}\right]}. \qquad (25\,\text{a})$$

Für verschieden angenommene Werte von h werden wir entsprechende Größen für $\sec\alpha$ erhalten.

§ 9. Mit Benutzung von Formel (25 a) stellten wir entsprechende Berechnungen für drei λ (386 $m\mu$, 481 $m\mu$, 604 $m\mu$) an und erhielten vorläufig für einen jeden Fall aus direkten Helligkeitsmessungen im Mittelpunkt der Sonnenscheibe folgende Werte der Absorptionskoeffizienten: 1,025, 0,645 und 0,530. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

In dieser Tabelle sind für die verschiedenen Höhen ihre Abstände vom Scheibenmittelpunkt in Teilen des Radius, die nach $\sec\alpha$ ausgerechnet worden waren, angeführt. Aus der Vergleichung mit den experimentellen Ergebnissen (Tabelle 2), die sich nur auf die Größenordnung beziehen kann (da in unseren Schlußfolgerungen die Laplacesche Formel angenommen wurde), schließen wir, daß unsere im Anfang dieser Abhandlung aus-

Tabelle 3.

h \ λ	386 $a=1{,}025$	481 $a=0{,}645$	604 $a=0{,}530$	h \ λ	386 $a=1{,}025$	481 $a=0{,}645$	604 $a=0{,}530$
0 km	0,000	0,000	0,000	36 km	0,709	0,896	0,931
3	0,131	0,782	0,859	39	0,729	0,903	0,935
6	0,281	0,797	0,868	42	0,746	0,908	0,939
9	0,373	0,812	0,878	45	0,762	0,913	0,942
12	0,437	0,824	0,885	50	0,786	0,921	0,947
15	0,490	0,836	0,893	55	0,806	—	—
18	0,535	0,847	0,900	60	0,824	—	—
21	0,573	0,857	0,906	65	0,840	—	—
24	0,607	0,866	0,912	70	0,854	—	—
27	0,637	0,874	0,918	75	0,867	—	—
30	0,663	0,882	0,922	100	0,912	—	—
33	0,687	0,890	0,927				

gesprochenen Voraussetzungen von neuem bestätigt werden. Durchschnittlich erreicht die Abweichung zwischen Tabelle 2 und 3 kaum 15 km (die Angaben der beiden ersten Spalten von Tabelle 2 sollen wegen ihrer geringen Genauigkeit nicht in Betracht gezogen werden). Ferner schließen wir aus Tabelle 3, daß die maximal-ausstrahlenden Schichten von weniger absorbierenden Strahlen (mit größerem λ) sich mehr der sphärischen Form nähern. Folglich bleibt der Abstand zwischen den maximal-ausstrahlenden Schichten von verschiedenen λ nicht unverändert, sondern vergrößert sich etwas mit der Entfernung vom Scheibenmittelpunkt.

§ 10. Wir wollen nun zur Bestimmung von Höhendifferenzen der maximal-ausstrahlenden Schichten verschiedener Wellenlängen im Mittelpunkt der sichtbaren Scheibe übergehen. Wir nehmen als Nullpunkt die Höhe der maximal-ausstrahlenden Schicht einer gewissen Wellenlänge, die wir mit λ_0 bezeichnen wollen. Indem wir uns für Überschlagsrechnungen wieder der annähernden Laplaceschen Formel bedienen, stellen wir mit Hilfe der grundlegenden Gleichung der maximal-ausstrahlenden Schicht (22) folgende, der Gleichung (22 a) analoge Formeln auf:

$$\left.\begin{aligned} \lg E_\lambda + C &= -[\lg a + \lg c - ch + a(1 - e^{-ch})], \\ \lg E_{\lambda_0} + C &= -[\lg a_0 + \lg c], \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

wo a_0 der Absorptionskoeffizient eines Strahles mit der Wellenlänge λ_0 ist. Subtrahieren wir die zweite Gleichung von der ersten, so wird:

$$\lg \frac{E_\lambda a}{E_{\lambda_0} a_0} + a = ch + a e^{-ch}. \tag{27}$$

Durch Substitution der Planckschen Gleichung für E_λ erhalten wir:

$$\lg \frac{\lambda_0^5 \left[e^{\frac{c_1}{\lambda_0 T}} - 1\right] a}{\lambda^5 \left[e^{\frac{c_1}{\lambda T}} - 1\right] a_0} + a = c h + a e^{-c h}. \qquad (28)$$

Setzen wir in erster Annäherung $T = 7000^0$ und $c_1 = 14350^0$, ferner $\lambda_0 = 2097\,\mathrm{m}\mu$, so erhalten wir folgende Tabelle für die Höhendifferenzen im Mittelpunkt der Sonnenscheibe:

Tabelle 4.

λ mμ	h km	λ mμ	h km	λ mμ	h km
2097	0	699	208	481	255
1655	42	670	208	456	261
1225	106	604	225	433	298
1031	83	534	249	386	291
866	172	501	262	323	360

Aus Tabelle 4 ergibt sich, daß die maximal-ausstrahlende Oberfläche der roten Strahlen tiefer gelegen ist als die der violetten, und ferner, daß die kurzwelligen Strahlen höheren Schichten als die langwelligen entstammen, was ja selbstverständlich ist, da letztere weniger absorbiert werden als erstere. Die angeführten Zahlen wachsen mit der Entfernung vom Scheibenmittelpunkt um mehrere Kilometer, worauf im vorigen Paragraphen bereits hingewiesen wurde Der Abstand zwischen den maximal-ausstrahlenden Schichten verschiedener Wellenlänge kann für verschiedene Entfernungen vom Scheibenmittelpuukt durch Vergleichung von Tabelle 3 und 4 ausgerechnet werden. Die Entfernungen erreichen ihr Maximum am Scheibenrand, was eine Veränderung des sichtbaren Durchmessers bei Beobachtung in verschiedenen Strahlen bedingen kann. Die Differenz zwischen den sichtbaren Durchmessern kann aber für extreme Bezirke des sichtbaren Spektrums 100 bis 120 km nicht übersteigen. Jedenfalls gelangen wir zu der Ansicht, daß der sichtbare Durchmesser der Sonne in blauen Strahlen etwas größer erscheint als in roten; allerdings ist dieser Unterschied so gering, daß er mit der modernen Apparatur für astronomische Untersuchungen wohl kaum zu entdecken sein wird.

§ 11. Im Zusammenhang mit dem periodischen Verlauf der Sonnentätigkeit ändert sich, wie es Abbot und Fowler[1]) gezeigt haben, die

[1]) Annals of the Astrophys. Observ. of the Smithsonian Institution 4, Washington 1922.

Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe. Im Verfolg dieser Tatsache lag der Gedanke nahe, zu prüfen, ob nicht auch der Absorptionskoeffizient der Sonnenatmosphäre für verschiedene Wellenlängen dabei verändert wird. Indem wir uns der Helligkeitstabellen von Punkten der Sonnenscheibe für die Jahre 1907, 1913 und 1914 bedienten (die in der zitierten Arbeit enthalten sind), berechneten wir mit Hilfe von Formel (23) folgende Tabelle der Absorptionskoeffizienten für die betreffenden Jahre. Wir bemerken, daß 1913 ein Jahr der geringsten Sonnentätigkeit war, dagegen 1907 in dieser Beziehung dem Maximum nahe stand.

Tabelle 5.

Jahr \ λ	4265	5062	5955	6702	8580	10080
1907	0,792	0,601	0,490	0,412	0,339	0,277
1913	0,718	0,550	0,460	0,376	0,311	0,281
1914	0,732	0,585	0,465	0,389	0,309	0,279

Die λ sind in Ångström-Einheiten angegeben.

Bei näherer Betrachtung dieser Tabelle tritt die zweifellose Tatsache deutlich zutage, daß der Absorptionskoeffizient der kurzen Wellen in den Jahren der maximalen Sonnentätigkeit steigt und in Minimumjahren sich vermindert. Diese Schwankungen sind jedoch beim Übergang zu längeren Wellen immer weniger deutlich ausgesprochen, und beim Übergang zu den infraroten Wellen ändern sie wahrscheinlich ihre Zeichen (+ auf —). Diese Veränderungen des Absorptionskoeffizienten müssen Höhenschwankungen der maximal-ausstrahlenden Schichten der entsprechenden Wellenlänge bedingen. Wir wollen zeigen, daß die Vergrößerung des Absorptionskoeffizienten auch eine Höhenvergrößerung der maximal-ausstrahlenden Schicht hervorruft, indem wir versuchen, die Höhenveränderungen im Mittelpunkt der Sonnenscheibe zu berechnen. Ähnlich (26) haben wir

$$\left.\begin{aligned} \lg E_\lambda + C &= -[\lg a + \lg c - ch + a(1 - e^{-ch})], \\ \lg E_\lambda + C &= -[\lg a_0 + \lg c]. \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

In den beiden Gleichungen hat λ den gleichen Wert. Mit einem geringen Fehler können wir auch E_λ als eine Konstante ansehen. Dann erhalten wir:

$$\lg \frac{a}{a_0} + a = ch + a e^{-ch}. \quad (30)$$

Durch Differenzierung dieser Formel kann man sich überzeugen, daß der Differentialquotient von h nach a positiv ist, und daß folglich beim Übergang vom Minimum zum Maximum, d. h. bei Vergrößerung des a, auch h

größer werden muß. Indem wir uns der Gleichung (30) bedienen, können wir die Höhenveränderungen für die verschiedenen Jahre berechnen, wobei wir als Nullpunkt die Höhe der maximal-ausstrahlenden Schicht jeder Wellenlänge im Jahre 1913 annehmen. Folgende Tabelle stellt die Ergebnisse dieser Berechnungen dar.

Tabelle 6.

Jahr \ λ	4265 km	5062 km	5955 km	6702 km	8580 km	10080 km
1907	8,8	8,4	5,1	6,3	6,3	−0,5
1913	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1914	3,0	6,2	1,2	2,5	−0,2	−0,2

Bei Betrachtung der Photosphäre als Sammeleindruck der maximal-ausstrahlenden Schichten sichtbarer Wellenlängen schließen wir auf Grund von Tabelle 6, daß in den Jahren der maximalen Sonnentätigkeit die Photosphäre sich erhebt, und daß dabei auch wahrscheinlich ihre „Dicke" zunimmt. In § 9 haben wir bereits gezeigt, daß die maximal-ausstrahlenden Schichten von Strahlen mit größerem Absorptionskoeffizienten größere Abweichungen von der sphärischen Form aufweisen als Strahlen mit kleinerem Absorptionskoeffizienten. Andererseits sehen wir aus Tabelle 5, daß in den Jahren der maximalen Sonnentätigkeit der Absorptionskoeffizient der sichtbaren Wellenlängen zunimmt. Folglich weicht in Jahren intensiver Sonnentätigkeit die Photosphäre mehr von der sphärischen Form ab als in den Jahren der minimalen Sonnentätigkeit.

Die Vergrößerung des Absorptionskoeffizienten kann durch die Zunahme des durchschnittlichen Molekulargewichts der Stoffe bedingt sein, die die äußeren Sonnenschichten bilden auf Kosten ihrer Verringerung in den inneren Schichten.

§ 12. Auf Grund des angeführten Materials lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

a) Die Sonnenphotosphäre ist ein Sammeleindruck sämtlicher maximal-ausstrahlenden Schichten von Strahlen, aus denen das sichtbare Spektrum zusammengesetzt wird.

b) Die maximal-ausstrahlenden Schichten von Strahlen verschiedener Wellenlänge weisen keine genau sphärische Form auf. Die Abweichung von der sphärischen Form erreicht am sichtbaren Scheibenrand einige 10 km.

c) Die maximal-ausstrahlenden Schichten verschiedener Wellenlängen sind einander weder parallel noch kongruent. Der Abstand zwischen den maximal-ausstrahlenden Schichten, die den extremen Strahlen des

sichtbaren Spektrums entsprechen, erreicht im Scheibenmittelpunkt etwa 80 km. Das kann bei einer Untersuchung mit verschiedenen Lichtfiltern einen Unterschied im Sonnendurchmesser bedingen. Jedoch kann diese Differenz wohl kaum mittels moderner Forschungsmethoden nachgewiesen werden. Es soll bemerkt werden, daß diese Höhendifferenzen der maximal-ausstrahlenden Schichten verschiedener Wellenlängen bei der Erforschung von Fleckentiefen, Fackelhöhen u. a. von Wichtigkeit sein können.

d) Bei maximaler Sonnentätigkeit findet eine Vergrößerung der Absorptionskoeffizienten der sichtbaren Strahlen statt und folglich auch eine Vergrößerung der Höhe der Photosphäre.

Diese Schlußfolgerungen weichen wohl etwas von den allgemein üblichen Anschauungen über die Sonnen- und Sternoberflächen ab, auf die sie gleichfalls angewandt werden können. Sie sind aber durch unsere theoretischen Betrachtungen und durch das vorliegende Beobachtungsmaterial sicher begründet.

Leningrad, 23. März 1926.

Bemerkungen zur Arbeit von K. F. Herzfeld und A. Hettich: Die Symmetrie von Sylvin und die Natur der Ätzfiguren[1]).

Von **J. J. P. Valeton** in Breslau.

(Eingegangen am 16. August 1926.)

Die Annahme von Herzfeld und Hettich, Sylvin sei holoedrisch und die asymmetrisch orientierten Ätzfiguren seien nur durch Adsorption von organischen Verunreinigungen hervorgerufen, ist nicht notwendig und an sich schwer begreiflich. Denn die symmetrischen Ätzfiguren stehen nicht im Widerspruch zum plagiedrisch-hemiedrischen Symmetriecharakter, und andererseits müßten Ätzflächen allgemeinster Lage bei einem holoedrischen Kristall achteckige Gestalt haben.

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Mitteilung berichten K. F. Herzfeld und A. Hettich über neue Ätzversuche am Kaliumchlorid, aus denen sie die überraschende Schlußfolgerung ziehen, daß diese Substanz, die seit 40 Jahren in der kristallographischen Literatur allgemein als zur plagiedrischen Hemiedrie des kubischen Systems gehörig gilt, tatsächlich holoedrisch sei. Die asymmetrisch orientierten Ätzfiguren auf den Würfelflächen, die bis jetzt allgemein als entscheidend für die Beurteilung des Symmetriecharakters angesehen wurden, sollen durch den Einfluß von organischen Verunreinigungen hervorgerufen und nicht durch den Symmetriecharakter des Salzes bedingt sein.

Diese Schlußfolgerungen sind meines Erachtens schlechterdings unzulässig und dürfen von kristallographischer Seite nicht ohne Widerspruch hingenommen werden. Für mich hat die erwähnte Mitteilung noch ein besonderes Interesse, weil ich mich zurzeit selbst mit experimentellen Untersuchungen über das Wachstum und den Symmetriecharakter des Kaliumchlorids beschäftige. Daher sei es mir vergönnt, sie hier kritisch zu beleuchten.

I.

Nach den Versuchen von Herzfeld und Hettich stehen, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen anderer Forscher, drei Typen von Ätzfiguren auf den Würfelflächen des Kaliumchlorids zur Diskussion. Alle sind quadratisch begrenzt, doch liegen diese Quadrate verschieden orientiert in bezug auf die Würfelkanten. Zu letzteren liegen die Umrisse der Ätzfiguren nämlich entweder parallel, oder unter 45° geneigt, oder schief.

[1]) K. F. Herzfeld und A. Hettich, ZS. f. Phys. 38, 1—7, 1926.

Der Kürze halber möchte ich diese drei Typen (in der Arbeit von Herzfeld und Hettich in Fig. 1 schematisch unter a, b und c dargestellt) als normalsymmetrische, diagonalsymmetrische und asymmetrische Ätzfiguren bezeichnen.

Der experimentelle Befund der genannten Forscher besagt nun kurz zusammengefaßt folgendes: Bei Kristallen, die aus der Schmelze gewonnen worden sind und bei denen durch geeignete Vorsichtsmaßregeln jede organische Verunreinigung, sowohl am Kristall wie in der Ätzlösung vermieden wird, erhält man ausnahmslos nur symmetrisch orientierte Ätzfiguren. Bei Ätzversuchen ohne besondere Vorsichtsmaßregeln jedoch, sowie auch bei aus der Schmelze gewonnenen Kristallen, die man vor dem Ätzen mit dem Finger berührt hat, endlich bei Anwesenheit von gewissen Zusätzen, z. B. Amylalkohol in der ätzenden Lösung, erhält man neben symmetrisch orientierten auch einen beträchtlichen Prozentsatz von asymmetrischen Ätzfiguren.

Diese Beobachtungen sind zweifellos interessant. Ich übergehe die Frage nach der Möglichkeit von Beobachtungsfehlern oder etwaiger Unvollständigkeit der Versuche nach irgend einer Richtung[1]). Auch möchte ich hier nicht auf die Möglichkeit eingehen, daß etwa aus der Schmelze eine andere (vielleicht holoedrische) Modifikation auskristallisieren könnte, die beim Stehen allmählich in die bei Zimmertemperatur stabile überginge[2]). Sondern ich möchte an dieser Stelle ausdrücklich die Beobachtungen von Herzfeld und Hettich einstweilen als einwandfrei voraussetzen und nur die daraus gezogenen Schlüsse diskutieren.

Welche Bedeutung haben nun die erwähnten Erscheinungen für die Beurteilung des physikalischen Symmetriecharakters des Kaliumchlorids?

Es ist eine allgemein bekannte und in zahllosen Fällen bestätigte Erfahrung, daß durch Änderung des Lösungsmittels oder durch Zusatz von „Lösungsgenossen“ erhebliche Änderungen in Habitus und Kristalltracht sowohl beim Wachstum als bei der Auflösung von Kristallen hervor-

[1]) So wäre es interessant, zu erfahren, ob bei den „reinen“ Ätzversuchen der Untersättigungsgrad der Lösung immer der gleiche war. Erfahrungsgemäß spielt die Konzentration der Lösung oft eine große Rolle für den Habitus der Ätzfiguren. Die Tatsache, daß Herzfeld und Hettich nur von Ätzhügeln sprechen, die bereits nach einigen Minuten erschienen, läßt mich vermuten, daß ihre Lösungen ziemlich stark untersättigt waren. Linck (Tschermaks Mitteil. **12**, 82—89, 1891) erhielt je nach der Intensität des Ätzens Grübchen und Hügel. Die Hügel waren stets Pyramidenwürfel, also normalsymmetrisch orientiert, die Grübchen hatten die bereits früher von Brauns entdeckte asymmetrische Orientierung.

[2]) Die Beobachtungen von H. Brand (Neues Jahrb. f. Miner. **32**. Beil.-Bd., 639, 1911) könnten wohl als Stütze für eine solche Annahme aufgefaßt werden.



gerufen werden können. Das bekannteste Beispiel ist wohl der Fall des Kochsalzes, welches aus rein wässeriger Lösung in Würfeln, aus stark harnstoffhaltiger Lösung in Oktaedern auskristallisiert. Daß Harnstoffzusatz bei der Auflösung eine entsprechende Gestaltsänderung bedingt, wird durch die Untersuchungen von W. Poppe[1]) und W. Schnorr[2]) sehr schön demonstriert.

Auch die Gestalt von Ätzfiguren wird bei Anwendung verschiedener Ätzlösungen in der mannigfaltigsten Weise variiert, wie aus der ausgedehnten diesbezüglichen mineralogischen Literatur hervorgeht.

Es ist mir jedoch kein Beispiel dafür bekannt, daß die Schlußfolgerungen in bezug auf den Symmetriecharakter eines Kristalles bei Anwendung verschiedener Lösungsmitteln zu Widersprüchen Veranlassung gegeben hätten. Ein solcher Widerspruch liegt nach der Ansicht von Herzfeld und Hettich beim Kaliumchlorid vor, denn sie stellen die Behauptung auf: „Reiner Sylvin ist holoedrisch. Die Unsymmetrie ist durch eine wohl organische, optisch-aktive Verunreinigung bedingt."

Diese Schlußfolgerung ist meines Erachtens unberechtigt und kann nur auf einer unrichtigen Bewertung der Bedeutung der verschiedenen Kristallformen im Zusammenhang mit dem Symmetriecharakter eines Kristalles beruhen.

Wenn bei einem kubischen Kristall quadratische Ätzfiguren auf den Würfelflächen auftreten, die normalsymmetrisch zu den Würfelkanten orientiert sind, so bedeutet dies, daß die betreffenden Ätzformen der Flächenlage $\{hk0\}$, und zwar in Form von Pyramidenwürfeln (einschließlich des Spezialfalles des Rhombendodekaeders) entsprechen. Diagonalsymmetrische Ätzfiguren entsprechen der Flächenlage $\{hll\}$, und zwar als Ikositetraeder (einschließlich Oktaeder). Diese beiden Formen stehen im Einklang mit der plagiedrischen Hemiedrie. In dieser Kristallklasse bleiben nämlich sämtliche speziellen Formen der Holoedrie unverändert erhalten, nur die allgemeinste Flächenlage $\{hkl\}$, die in der Holoedrie als 48-Flächner erscheint, ergibt in der plagiedrischen Hemiedrie die entsprechende Halbform, das Pentagonikositetraeder; und eben dieses bildet als Ätzform auf den Würfelflächen asymmetrisch orientierte quadratische Ätzfiguren.

Nun ist natürlich zuzugeben, daß, wenn man beim Ätzen von Sylvin unter den verschiedensten Bedingungen und mit den verschiedensten

[1]) W. Poppe, Neues Jahrb. f. Miner. **38**. Beil.-Bd., 363, 1914.
[2]) W. Schnorr, ZS. f. Krist. **54**, 289, 1914.

Lösungsmitteln nie etwas anderes als Pyramidenwürfel und Ikositetraeder erhalten hätte, wir keine Veranlassung hätten, diese Substanz als nicht-holoedrisch anzusprechen[1]). Sobald aber unter gewissen Bedingungen auch pentagonikositetraedrische Ätzfiguren beobachtet werden, entspricht es der allgemeinen und wohlbegründeten Übung, auf die niedere Symmetrie, in casu auf die plagiedrische Hemiedrie zu schließen. Es ist jedem Kristallographen bekannt, daß man sehr viele Mineralien lange Zeit hindurch für holoedrisch gehalten hat, bis man entweder durch das Auffinden von besonders flächenreichen Exemplaren oder durch Erzeugung von weniger symmetrischen Ätzfiguren mittels geeigneter Ätzmittel zur Annahme einer niedrigeren Symmetrieklasse veranlaßt wurde.

Herzfeld und Hettich dagegen scheinen auf dem Standpunkt zu stehen, daß ein Kristall, der unter gewissen Bedingungen nur symmetrisch orientierte Ätzfiguren auf den Würfelflächen gibt, unbedingt holoedrisch sein muß. Daher glauben sie die Entstehung von asymmetrischen Ätzfiguren bei Anwesenheit von gewissen Zusätzen (bzw. Verunreinigungen) auf die asymmetrische (optisch-aktive) Natur dieser Zusätze zurückführen zu müssen, eine Deutungsweise ad hoc, die mir äußerst bedenklich erscheint und zu der keine Notwendigkeit vorliegt, weil die symmetrischen Ätzfiguren nicht im Widerspruch zu der plagiedrisch-hemiedrischen Natur des Sylvins stehen.

II.

Ich möchte mir nunmehr erlauben, noch etwas näher auf die Deutung von Herzfeld und Hettich einzugehen, nach der die asymmetrischen Ätzfiguren dem angeblich holoedrischen Kristall gewissermaßen äußerlich aufgeprägt sein sollen: „Man kann in möglichst kurzer Ausdrucksweise sagen, daß die Ätzfigur nicht die Symmetrie des reinen KCl, sondern die der organischen Adsorptionsverbindung wiedergibt.“

Ganz abgesehen von der Frage der Notwendigkeit einer solchen Erklärungsweise — die, wie oben gezeigt wurde, nicht vorliegt —, muß ich gestehen, daß ich die Möglichkeit des von den genannten Autoren angenommenen Vorganges überhaupt nicht recht einzusehen vermag.

Welche Tatsachen liegen vor?

---

[1]) So war die Sachlage bis vor ungefähr 10 Jahren beim Kochsalz. Seitdem jedoch V. Rosicky (Beiträge zur Kristall. usw., herausgeg. von V. Goldschmidt, 1, 241) mit einer Reihe von Lösungen auch hier asymmetrische Ätzgrübchen erhalten hat, gilt auch dieses Salz als plagiedrisch. Auch hier wurden die asymmetrischen Grübchen nur erzielt mit sehr langsam wirkenden Lösungen.

Unter gewissen Bedingungen entstehen als Ätzformen Pyramidenwürfel. Unter gewissen anderen Bedingungen entstehen Pentagonikositetraeder. Es wird angenommen, die Substanz sei an sich holoedrisch. Demnach müßte eine Lösung, die überhaupt das Auftreten der Flächenlage $\{h\,k\,l\}$ fördert, Veranlassung geben zu achteckigen Ätzfiguren, wie es der Schneidung eines 48-Flächners mit einer Würfelfläche entspricht. Wir beobachten jedoch nur die Hälfte der Flächen, dem Pentagonikositetraeder entsprechend.

Worauf es im einzelnen beruht, daß die eine Lösung die Ausbildung dieser, die andere das Auftreten jener Kristallform bedingt, darüber wissen wir noch fast nichts. Wir können nur auf Grund geometrischer Überlegungen sagen, daß dieser Einfluß bestehen muß in einer Änderung der relativen Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeiten der verschiedenartigen Kristallflächen. Bei konvexen Körpern kommen beim Wachstum die langsamsten, bei der Auflösung die schnellsten Flächen zur Ausbildung, bei konkaven Stellen (z. B. Ätzgrübchen) ist es umgekehrt. Die hierher gehörigen geometrischen Überlegungen habe ich ausführlich und, wie ich glaube, vollständig in einer früheren Arbeit zusammengestellt [1]).

Durch gewisse Zusätze zur Lösung (Lösungsgenossen) werden offenbar gewisse Flächen in ihrer Verschiebungsgeschwindigkeit gehemmt, so wird z. B. die Wachstumsgeschwindigkeit der Oktaederfläche des Steinsalzes im Verhältnis zu der der Würfelfläche durch Harnstoffzusatz verringert. Die Annahme, daß der Fremdkörper an gewissen Kristallflächen relativ adsorbiert wird und dadurch ihre Verschiebungsgeschwindigkeit herabsetzt, dürfte eine plausibele Erklärungsgrundlage für die erwähnte Erscheinung bilden, wie ich gelegentlich hervorgehoben habe [2]).

Nun ist es aber eine physikalische Selbstverständlichkeit, daß sämtliche Flächen ein und derselben Kristallform von einem Fremdkörper in der gleichen Weise affiziert oder nicht affiziert werden. Da alle Flächen einer Kristallform physikalisch in jeder Beziehung gleichwertig sind, ist es a priori nicht einzusehen, wie ein Fremdkörper die Hälfte der Flächen einer Form beeinflussen sollte, die andere Hälfte nicht.

Denn das Erstaunliche an den vorliegenden Erscheinungen vom Standpunkte der Deutungsweise von Herzfeld und Hettich ist nicht,

---

[1]) J. J. P. Valeton, ZS. f. Krist. **59**, 135, 1923.
[2]) Derselbe, Phys. ZS. **21**, 608 (Fußnote) 1920.

daß durch gewisse organische Zusätze an Stelle des Pyramidenwürfels als Ätzform eine Form $\{hkl\}$ auftritt (eine solche Gestaltsänderung ist, wie gesagt, eine sehr häufige Erscheinung), sondern, daß bei einem angeblich holoedrischen Kristall die Flächenlage $\{hkl\}$ plötzlich als Pentagonikositetraeder ausgebildet ist. Das würde heißen, daß die Hälfte der gleichwertigen Flächen des 48-Flächners von dem Fremdkörper in gänzlich anderer Weise beeinflußt würde als die übrigen. Mit anderen Worten, daß die beiden Hälften des 48-Flächners eben von vornherein nicht physikalisch gleichwertig seien, mit anderen Worten, daß die Substanz eben nicht holoedrisch sei.

III.

Ist der Versuch, das Sylvin auf Grund der Ätzerscheinungen für holoedrisch zu erklären, hinfällig, so bleibt das auch von Herzfeld und Hettich zum Ausgangspunkt gewählte Problem bestehen, die Frage nämlich, wie sich die hemiedrische Natur von NaCl und KCl mit der röntgenologisch bestimmten, anscheinend holoedrischen Atomanordnung zusammenreimt.

Wegen der Bedeutung dieses Problems, das meines Erachtens nach wie vor die größte Aufmerksamkeit der Physiker verdient, ist es durchaus zu wünschen, daß unsere Kenntnisse über die Wachstums- und Auflösungserscheinungen beim KCl nach jeder Richtung und mit jeder erdenklichen Sorgfalt nachgeprüft und ergänzt werden. In diesem Sinne scheinen mir die Untersuchungen von Herzfeld und Hettich eine wertvolle und anregende Bereicherung des Tatsachenmaterials zu bilden, mit dem einen Vorbehalt jedoch, daß die Deutung ihrer Beobachtungen im Sinne der obigen Ausführungen zu revidieren ist. Ich selbst hoffe bald in der Lage zu sein, Beobachtungen zu veröffentlichen, die ebenfalls zur Klärung des in Rede stehenden Problems beitragen dürften.

Breslau, Mineralogisches Institut d. Universität, im August 1926.

Berichtigung zu der Arbeit: „Eine versuchstechnische Ursache für die scheinbar zu geringe Polarisation der Resonanzstrahlung im magnetischen Felde“[1].

Von **E. Gavlola** und **Peter Pringsheim.**

(Eingegangen am 11. August 1926.)

Herr G. H. van Vleck hat uns freundlich darauf aufmerksam gemacht, daß die Größe D_1, die zur Ableitung der Formel (12) unserer in der Überschrift genannten Arbeit eingeführt wurde, nicht für beide Polarisationsazimute als konstant angenommen werden darf. Zwar behält D_1 für $\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}$ und für $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$ den gleichen Wert; auch die im ganzen von D_2 emittierte Intensität ist unverändert zu lassen, da aber die in einer gegebenen Richtung zu beobachtende Lichtmenge in D_2 vom Winkel ϑ zwischen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ abhängt, muß auch das Verhältnis $D_1 : D_2$ eine Funktion dieses Winkels sein, und zwar ergibt sich, wenn man D_2 willkürlich $= 1$ setzt:

$$D_1 = \frac{4\,q}{3\cos^2\vartheta + 7},$$

wobei q das Verhältnis $D_1 : D_2$ in der Primärstrahlung darstellt.

Dieses Ergebnis läßt sich unschwer aus der Formel (4) einer unserer älteren Veröffentlichungen[2]) ableiten, wenn man dort die Summation über D_1 und D_2 erstreckt und

$$\varrho' = c\sin^2\vartheta \qquad\qquad \varrho'' = c\cos^2\vartheta$$

setzt und ebenso aus der Formel (4) von van Vleck[3]). Demgemäß erhält man:

$$P' = P\,\frac{1-\alpha}{1+\dfrac{4\,q}{3\cos\vartheta + 7}}$$

und

$$\frac{P_{\mathrm{I}}}{P_{\mathrm{II}}} = \frac{P'_{\mathrm{I}}}{P'_{\mathrm{II}}}\,\frac{1+\frac{2}{5}q}{1+\frac{4}{7}q}. \qquad (12')$$

Diese Gleichung muß an Stelle unserer Gleichung (12) treten. Nimmt man speziell $q = \frac{1}{2}$ an, so wird

$$\frac{P_{\mathrm{I}}}{P_{\mathrm{II}}} = \frac{14}{15}\,\frac{P'_{\mathrm{I}}}{P'_{\mathrm{II}}}. \qquad (12'')$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 1, 1925.
[2]) Ebenda **25**, 375, 1924.
[3]) Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 616, 1925.

Also wird das Verhältnis zwischen den in den Fällen I und II ($\mathfrak{H} \parallel \mathfrak{E}$ bzw. $\mathfrak{H} \perp \mathfrak{E}$) gemessenen Intensitäten bei Anwesenheit von D_1 im erregenden Lichte größer, als wenn D_2 allein vorhanden ist.

Berechnet man entsprechend der Gleichung (12″) den zu erwartenden Wert von P'_{II} nach den Messungen von Ellet, so ergibt sich $P'_{II} = 30$ Proz.; gemessen wurden 28 Proz., die Differenz von 2 Proz. ist wahrscheinlich auf die endlichen Öffnungswinkel der Strahlenkegel zurückzuführen. Der übrige Teil unserer Arbeit wird hiervon nicht berührt.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, August 1926.

Absorptionsspektren und Dissoziationswärmen von Halogenmolekülen.

Von **Heinrich Kuhn** in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1926.)

Die Absorptionsbandkanten von Brom und Chlor werden ausgemessen und in ein Serienschema geordnet. Die Temperaturveränderlichkeit des Spektrums wird untersucht und ein Zusammenhang zwischen der Lage der Absorptionsmaxima und der Natur der Bindung nachgewiesen. Aus den Bandenkonvergenzstellen und aus Daten der Atomspektren werden die Dissoziationswärmen mit großer Genauigkeit berechnet.

Die Dämpfe von Jod, Brom und Chlor zeigen im langwelligen Teile des sichtbaren Spektralbereiches eine Bandenabsorption, die sich mit steigender Intensität von Rot bis Grün erstreckt, um dort in eine kontinuierliche Absorption überzugehen. Die Stärke der Bandenabsorption, bezogen auf gleiche Molekülzahl, nimmt in der Reihenfolge Jod, Brom, Chlor erheblich ab. Bisher ist dieses Absorptionsspektrum nur am Jod eingehender untersucht worden. Pringsheim[1]) fand mehrere auffallend lange Serien von Bandkanten, die sich teilweise überlagern und dadurch das verwickelte Aussehen des Spektrums hervorrufen. Innerhalb einer Serie nehmen die Abstände benachbarter Kanten in der Richtung nach kurzen Wellen hin gesetzmäßig ab, bei der kurzwelligsten der Serien geht dieses Zusammenrücken der Kanten so weit, daß man die Stelle der Konvergenz mit erheblicher Genauigkeit auf 4995 Å angeben kann. In einer eingehenderen Untersuchung gelang es dann Mecke[2]), sämtliche beobachteten Kanten in Serien zu ordnen. Die Abstände entsprechender Kanten verschiedener Serien voneinander geben die Oszillationsquanten des normalen Moleküls, die Abstände benachbarter Kanten einer Serie die Oszillationsquanten des angeregten Moleküls.

Pringsheim fand, daß bei wachsender Temperatur die kurzwelligste der Serien, diejenige, die die Konvergenz zeigt, etwas geschwächt wird, während alle anderen Serien verstärkt werden, die nächstfolgende nur wenig, die übrigen mehr.

Nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz für einen Freiheitsgrad wird bei wachsender Temperatur die Zahl der nichtschwingenden Oszillatoren vermindert, dagegen die Zahl der Oszillatoren in irgend einem

[1]) P. Pringsheim, ZS. f. Phys. 5, 130, 1921.
[2]) R. Mecke, Ann. d. Phys. 71, 104, 1923.

Schwingungszustand stets erhöht, und zwar prozentual um so mehr, je größer die Energie des betreffenden Zustandes ist. Daraus folgt, daß beim Jod die kurzwelligste Serie dem schwingungslosen Anfangszustande zugehört, im Gegensatz zu der Annahme von Mecke, der sie dem vierquantigen Schwingungszustand zuschreibt. Auch durch das Auftreten der antistokesschen Linien bei der Jodfluoreszenz von Wood[1]) läßt sich diese letztere Annahme nicht stützen, denn durch die Untersuchungen von Pringsheim[2]) über die Temperaturveränderlichkeit des Resonanzspektrums ist erwiesen, daß diese antistokesschen Linien dadurch entstehen, daß die anregende Linie mehrere, zu verschiedenen Kantenserien gehörende Absorptionslinien überdeckt; und in der Tat treten bei den Woodschen Versuchen mit gekühlter Quecksilberlampe keine antistokesschen Linien auf. Bei Anregung der Fluoreszenz mit Linien, die in einem Wellenlängenbereich liegen, in dem praktisch nur die Absorption der kurzwelligsten Serie in Betracht kommt, findet auch Dymond[3]) keine antistokesschen Linien.

Für die Konvergenzstelle und den anschließenden Bereich kontinuierlicher Absorption hat zuerst Franck[4]) eine theoretische Deutung gegeben, die durch die Untersuchung der Jodfluoreszenz durch Dymond (l. c.) eine experimentelle Bestätigung gefunden hat. Danach bedeutet die Abnahme der Schwingungsquanten eine sukzessive Auflockerung der Bindung infolge der Schwingung, die schließlich zur Trennung des Molekülverbandes führt, das anschließende Kontinuum ein Auseinanderfahren der beiden Bestandteile des Moleküls mit kinetischer Energie. Wir haben also ein genaues Analogon zu der Seriengrenze der Linienspektren vor uns[5]). In welche Bestandtteile sich das Molekül trennt, hängt von seiner speziellen Natur ab. Da bei einem homöopolaren Molekül die optische Anregung der Schwingung nur mit einem gleichzeitigen Elektronensprung vor sich gehen kann, werden wir hier nicht erwarten, daß das Molekül sich in zwei normale Atome trennt, und in der Tat übersteigt im Falle des Jod die Energie $h \cdot \nu_c$, wo ν_c die Frequenz der Konvergenzstelle ist, die Dissoziationsenergie um etwa ein Volt,

---

1) R. W. Wood, Phil. Mag. **35**, 252, 1918.

2) P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **7**, 216, 1921.

3) E. G. Dymond, ebenda, **34**, 553, 1925.

4) J. Franck, Transact. Farad. Soc. **21**, Part. 3, 1925 und ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.

5) In etwas anderer Weise sind derartige Deutungen von Wolf gegeben worden (ZS. f. Phys. **35**, 490, 1926).

entsprechend der Trennung des Moleküls in ein normales und ein im ersten Anregungszustande $2^2 P_1$ befindliches Atom [siehe später][1]).

Bei den Bandenspektren vom Typus des Jod, die durch äußerst lange Serien und Konvergenzstellen ausgezeichnet sind, ist also mit dem Elektronensprung zugleich eine starke Übertragung von Schwingungsenergie bzw. kinetischer Energie der Kerne gegeneinander verknüpft. Über diese Koppelung von Kernschwingung und Elektronensprung hat zuerst Lenz[2]) korrespondenzmäßige Betrachtungen angestellt und damit die Intensitätsverteilung innerhalb der Resonanzlinienserien erklärt. Eine mehr mechanische Korrespondenzbetrachtung von Franck (l. c.) liefert einige bestimmte Aussagen über direkt beobachtbare Intensitätsverhältnisse in den Absorptions- und Emissionsspektren der Moleküle. Ihre wesentlichen Aussagen, soweit sie hier in Betracht kommen, sind folgende:

Führt die Elektronenanregung des Moleküls zu einer Auflockerung der Bindung, so ist die optische Anregung dieses Elektronensprunges im nichtschwingenden Molekül mit einer Übertragung von Schwingungsenergie verbunden, die um so stärker ist, je größer die Auflockerung der Bindung ist.

Je stärker das Molekül im Anfangszustande schon schwingt, desto kleiner ist diese Übertragung von Schwingungsenergie bei der Lichtanregung.

Die Auflockerung der Bindung zeigt sich qualitativ in der Abschattierung der Banden nach langen Wellen hin; ein direktes Maß für den Grad der Auflockerung gibt uns die Verkleinerung des ersten Oszillationsquants des angeregten Zustandes gegenüber dem des Normalzustandes, d. h. die Änderung der Grundfrequenz.

Die mit maximaler Wahrscheinlichkeit stattfindende Übertragung von Schwingungsenergie wird uns durch die Lage des Absorptionsmaximums innerhalb einer Serie gegeben. Je weiter das Maximum nach der Konvergenzstelle oder gar darüber hinaus ins Kontinuum rückt, um so größer ist die Energieübertragung.

---

[1]) Ursprünglich hatte Franck angenommen, daß eine derartige Trennung in ein normales und ein angeregtes Atom nur bei unecht gebundenen Molekülen möglich sei, d. h. Molekülen, bei denen die Bindung nur durch Polarisationskräfte bewirkt wird. Das Auftreten analoger Konvergenzstellen bei Molekülen mit echter Bindung (H. Sponer und R. T. Birge, vorg. i. d. Sitz. d. Amer. Phys. Soc., März 1926; Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926; E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 238, 1926) scheint jedoch diese Einschränkung nicht zu rechtfertigen.

[2]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **25**, 299, 1924.

Die von Mecke (l. c.) ausgeführte Analyse der Kantenserien des Jodspektrums zeigt, daß hier die Grundfrequenz im angeregten Zustande halb so groß ist als im Normalzustande, daß also eine starke Auflockerung der Bindung eintritt. Dementsprechend findet eine große Übertragung von Schwingungsenergie statt, das Maximum der kurzwelligsten, dem schwingungslosen Anfangszustande zugehörigen Serie liegt hinter der Konvergenzstelle im Kontinuum, während es bei den höheren Serien immer weiter nach der langwelligen Seite, d. h. ins Diskontinuum hineinrückt, so wie es die Theorie fordert.

Unter diesen Gesichtspunkten wurde nun die Untersuchung der Absorptionsspektren von Brom und Chlor im sichtbaren Spektralbereiche vorgenommen.

Als Lichtquelle diente eine hochkerzige Wolframlampe, als Spektropraph ein Rowlandsches Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius. Die Dispersion betrug in der ersten Ordnung, in der ausschließlich photographiert wurde, 170 Å/cm. Das Absorptionsgefäß bestand aus einem 1 m langen Hartglasrohr mit aufgeschmolzenen Fenstern, das in einem elektrischen Ofen auf Temperaturen bis 600° C erhitzt werden konnte. Ein aus dem Ofen herausragendes Ansatzrohr gestattete die Regulierung des Dampfdruckes unabhängig von der Temperatur des Rohres. Die Füllung geschah in der Weise, daß reines Brom bzw. Chlor im Hochvakuum destilliert und nach Abschluß der Verbindung zur Pumpe in das Absorptionsrohr hinein verdampft wurde. Zuletzt wurde das Rohr abgeschmolzen. Gefettete Hähne und Schliffe durften an der Destillationsapparatur nicht angebracht werden, da alle Fette von den Halogenen stark angegriffen werden.

Die Feinstruktur der Banden war zwar in den Aufnahmen zum Teil aufgelöst, doch wurden keine einzelnen Linien, sondern nur Bandkanten [1]) gemessen. Als Normalen dienten Eisenlinien. Bei Brom und Chlor sind die Kanten erheblich unschärfer und undefinierter als beim Jod, die Messungen daher ungenauer. Im Bromspektrum mußte sogar das Stück von 5280 Å bis 5550 Å bei der Messung ausgelassen werden, da hier nur unübersichtlich angeordnete Linien, aber keine Kanten zu erkennen sind. Die Meßgenauigkeit ist an den verschiedenen Stellen des Spektrums sehr verschieden, da sie von der Schärfe der Kanten und von zufälligen Koinzidenzen abhängt. Der mögliche Fehler schwankt zwischen 0,5 und

---

[1]) Bandenlinien sind bei Brom von Hasselberg (Vet. Ak. Handl. Stockholm **24**, 1, 1890/91), bei Chlor von E. R. Laird, Astrophys. Journ. **14**, 85, 1901, gemessen worden.

2 Å. Trotzdem war es möglich, bei beiden Spektren eine eindeutige Serienanordnung der Kanten anzugeben. Die Einordnung wird durch folgende Kriterien gesichert:

Die Frequenzen der Kanten müssen sich als Differenzen von zwei Reihen von Termen darstellen lassen, d. h. es müssen zwei Arten von konstanten Schwingungsdifferenzen auftreten:

a) Jeder Abstand einer Kante von der benachbarten Kante derselben Serie muß in jeder der Serien an der entsprechenden Stelle wieder auftreten (Längsdifferenzen).

b) Ein Glied einer Serie muß von dem entsprechenden Gliede der nächsten Serie den gleichen Abstand haben wie irgend ein anderes Glied der ersten Serie von dem entsprechenden der nächsten Serie (Querdifferenzen).

Außer dieser Gültigkeit des Kombinationsprinzips müssen wir natürlich noch verlangen, daß sowohl die Querdifferenzen, die die Schwingungsquanten des Normalzustandes, wie die Längsdifferenzen, die die Schwingungsquanten des angeregten Zustandes darstellen, eine systematische Abnahme zeigen, da bei immer stärkerer Schwingung die Bindung

Tabelle 1 (Brom).

λ	ν	λ	ν	λ	ν
6721,8	14 877	6220,5	16 076	5601,7	17 852
6702,0	14 921	6190,3	16 154	5586,8	17 899
6684,6	14 960	6168,3	16 212		
6668,8	14 995	6143,0	16 279		
6653,8	15 029	6118,8	16 343	5263,7	18 998
6642,0	15 056	6097,8	16 399	5248,6	19 053
6592,8	15 168	6071,1	16 471	5234,6	19 104
6585,7	15 184	6055,1	16 515	5222,9	19 146
6562,4	15 238	6050,2	16 528	5210,2	19 193
6544,9	15 279	6025,8	16 595	5199,0	19 234
6530,0	15 314	6002,0	16 661	5188,4	19 274
6521,6	15 334	5982,9	16 714	5179,1	19 308
6516,0	15 347	5957,1	16 787	5169,0	19 346
6503,5	15 376	5941,5	16 831	5162,8	19 369
6472,1	15 451	5913,6	16 910	5154,2	19 402
6460,0	15 480	5901,8	16 944	5147,7	19 426
6415,8	15 587	5889,0	16 981	5141,5	19 450
6400,6	15 624	5871,3	17 032	5136,4	19 469
6389,6	15 650	5846,0	17 106	5131,3	19 488
6362,9	15 716	5830,0	17 153	5127,6	19 502
6344,1	15 763	5803,4	17 231	5124,2	19 515
6330,6	15 796	5761,0	17 358	5120,6	19 529
6313,6	15 839	5722,9	17 474	5117,7	19 540
6290,9	15 896	5690,7	17 573		
6275,0	15 936	5658,9	17 671		
6264,0	15 964	5629,0	17 765		
6239,3	16 027	5618,2	17 799		

Tabelle 2 (Brom).

n_2 ↓	$n_1 = 5$		$n_1 = 4$		$n_1 = 3$		$n_1 = 2$		$n_1 = 1$		$n_1 = 0$	
	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$
0	14 877	152	15 184	150								
1	15 029	139	15 334	146	15 650	146						
2	15 168	146	15 480	144	15 796	140						
3	15 314	137	15 624	139	15 936	140						
4	15 451	136	15 763	133	16 076	136						
5	15 587	129	15 896	131	16 212	131	16 528	133				
6	15 716	123	16 027	127	16 343	128	16 661	126	16 981	125		
7	15 839	125	16 154	125	16 471	124	16 787	123	17 106	125		
8	15 964		16 279	120	16 595	119	16 910	122	17 231	127		
9			16 399	116	16 714	117	17 032	121	17 358	116		
10			16 515		16 831	113	17 153		17 474	99	17 799	100
11					16 944				17 573	98	17 899	
12									17 671	94		
13									17 765	87		
14									17 852			
15												
16												
17												
18												
19											18 998	55
20											19 053	51
21											19 104	42
22											19 146	47
23											19 193	41
24											19 234	40
25											19 274	34
26											19 308	38
27											19 346	23
28											19 369	33
29											19 402	23
30											19 426	24
31											19 450	19
32											19 469	19
33											19 488	14
34											10 502	13
35											19 515	14
36											19 529	11
37											19 540	

immer lockerer, die Schwingung immer anharmonischer werden muß. Die gegebenen Zahlenwerte zeigen, daß diese Kriterien erfüllt sind. Alle Abweichungen liegen durchaus innerhalb der Fehlergrenzen.

Tabelle 1 gibt die auf Vakkuum reduzierten Wellenlängen und Wellenzahlen sämtlicher mit Sicherheit gemessener Kanten des Bromspektrums, Tabelle 2 die Einordnung der Wellenzahlen in Serien und die Längsdifferenzen, Tabelle 3 die Querdifferenzen.

In Tabelle 2 stehen entsprechende Differenzen der verschiedenen Serien in einer Zeile, innerhalb einer Zeile dürfen die $\Delta\nu$-Werte also

Tabelle 3 (Brom). Querdifferenzen.

	4–5	3–4	2–3	1–2	0–1
0	307				
1	305	316			
2	312	316			
3	310	312			
4	312	313			
5	309	316	316		
6	311	316	318	320	
7	315	317	316	319	
8	315	316	315	321	
9		315	318	326	
10		316	312	321	325
11					326
Mittel	311	315	318	321	325

keinen systematischen Gang zeigen (konstante Längsdifferenzen). Die Querdifferenzen (Tabelle 3) geben die Wellenzahldifferenzen von je zwei Kanten, die benachbarten Serien angehören und den gleichen Endzustand (gleiches n_2) haben.

In Fig. 1 sind die mittleren Längsdifferenzen, also die Schwingungsquanten des angeregten Zustandes, als Ordinaten, die Oszillationsquantenzahlen n_1 in willkürlicher Normierung als Abszissen aufgetragen. Die Termdifferenzen konvergieren deutlich gegen Null, die Kurve nähert sich asymptotisch der Abszissenachse [1]), und zwar wird die Konvergenzstelle merklich nur von der kurzwelligsten Serie erreicht. Trägt man als Abszissen nicht Quantenzahlen, sondern Wellenzahlen auf, so läßt sich die Grenze der Konvergenz zu $\lambda = 5107 \pm 7$ Å extrapolieren. Die Größe des ersten Schwingungsquants im angeregten Zustande läßt sich aus dem Verlauf der Kurve auf etwa 160 cm^{-1} schätzen.

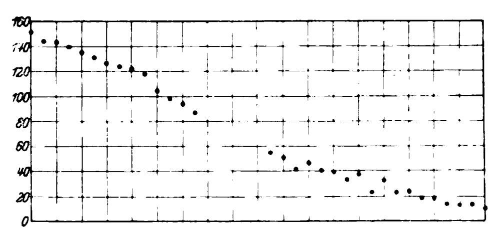


Fig. 1.

Das tiefste der im Kantenschema auftretenden Schwingungsquanten des Normalzustandes hat die Größe 325 cm^{-1}. Wie unten gezeigt werden

[1]) Ob die Kurve streng asymptotisch verläuft, oder ob die Quantenzahlen nur endliche Werte erreichen können, hängt, wie Kratzer (ZS. f. Phys. **26**, 40, 1924) gezeigt hat, davon ab, welches die niedrigste in dem Anziehungsgesetz auftretende Potenz des Kernabstandes ist. Für die hier angestellten Betrachtungen spielt die Frage keine erhebliche Rolle.

wird, stellt es wirklich, ebenso wie beim Jod, das erste Kernschwingungsquant dar.

Ein ganz entsprechendes Kantenschema ergibt sich für das Chlorspektrum.

Die Tabellen 4, 5, 6 geben die den schon besprochenen Tabellen 1, 2, 3 entsprechenden Daten für Chlor.

Fig. 2 gibt die Termdifferenzen des angeregten Zustandes wieder. Auch hier zeigt die kurzwelligste der Serien eine starke Konvergenz, deren Grenze sich auf $\lambda = 4785 \pm 7$ Å exstrapolieren läßt. Wie bei Jod und Brom, so schließt sich auch beim Chlor an die Konvergenzstelle eine kontinuierliche Absorption an. Die Grundfrequenz, d. h. das größte Oszillationsquant des angeregten Zustandes, läßt sich auf etwa 180 cm^{-1} schätzen, das tiefstliegende der im Spektrum auftretenden Schwingungsquanten des Normalzustandes hat die Größe 559 cm^{-1}.

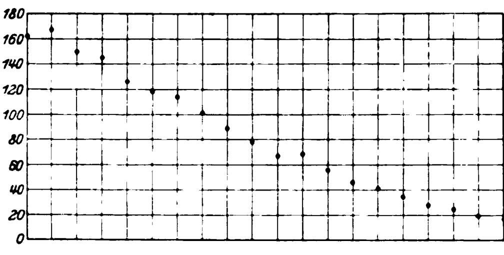


Fig. 2.

Um nun festzustellen, ob die Konvergenzserie hier ebenso wie beim Jod als Anfangszustand den nichtschwingenden Molekülzustand besitzt, wurde sowohl bei Brom wie bei Chlor die Veränderung des Absorptionsspektrums bei steigender Temperatur und gleichbleibender Dichte untersucht, und zwar wurde die Temperatur zwischen 20° C und 550° C variiert. Die thermische Dissoziation der Halogenmoleküle spielt in diesem Bereiche noch keine erhebliche Rolle. Im Absorptionsspektrum des Broms wurde

Tabelle 4 (Chlor).

λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
5819,3	17184	5345,2	18708	5085,5	19664	4894,0	20433
5767,2	17339	5321,0	18793	5072,0	19716	4877,0	20504
5717,4	17491	5310,5	18831	5050,3	19801	4861,0	20572
5703,3	17534	5276,4	18952	5030,5	19879	4847,7	20628
5650,9	17696	5246,0	19062	5014,7	19941	4837,0	20674
5594,2	17876	5236,5	19097	4997,0	20012	4827,2	20716
5548,8	18022	5220,0	19157	4987,1	20052	4819,1	20751
5506,5	18160	5194,0	19253	4969,4	20123	4812,6	20779
5469,1	18285	5173,0	19331	4959,0	20165	4806,7	20804
5432,7	18407	5163,0	19369	4950,7	20199	4802,2	20824
5388,6	18558	5130,0	19493	4934,2	20267	4798,3	20847
5369,9	18622	5099,3	19611	4913,0	20354		

Tabelle 5 (Chlor).

n_2	$n_1 = 1$ ν	$\Delta\nu$	$n_1 = 2$ ν	$\Delta\nu$	$n_1 = 3$ ν	$\Delta\nu$	$n_1 = 4$ ν	$\Delta\nu$	$n_1 = 5$ ν	$\Delta\nu$
1							17534	162		
2							17696	180	17184	155
3					(18407)	151	17876	146	17339	152
4	19664	137	19097	156	18558	150	18022	138	17491	
5	19801	140	19253	116	(18708)	123	18160	125		
6	19941	111	19369	124	18831	121	18285	122		
7	20052	113	19493	118	18952	110	18407			
8	20165	102	19611	105	19062	95				
9	20267	87	19716	85	19157	96	18622	86		
10	20354	79	(19801)	78	19253	78	18708	85		
11	20433	71	19879	62	19331		18793			
12	20504	68	(19941)	71						
13	20572	56	20012							
14	20628	46		{111 = 2.55						
15	20674	42	20123							
16	20716	35		{76 = 2.38						
17	20751	28	20199							
18	20779	25								
19	20804	20								
20	20824	17								
21	20841									

Tabelle 6 (Chlor). Querdifferenzen.

	1–2	2–3	3–4	4–5
1				
2				512
3			531	537
4	567	539	536	
5	548	545	548	
6	572	538	546	
7	559	541	545	
8	554	549		
9	551	559	535	
10	553	548	545	
11	554	548	538	
12	563			
13	560			
14				
15	551			
16				
17	552			
Mittel	557	546	541	525

durch diese Temperatursteigerung die kurzwelligste Serie und die dazugehörige Konvergenzstelle etwas geschwächt, alle anderen Serien gewannen

an Intensität. Wir müssen also, ebenso wie beim Jod, annehmen, daß die Absorption der kurzwelligsten Serie, der Konvergenzserie, vom nicht schwingenden Molekül ausgeht. Im Gegensatz dazu zeigte es sich, daß beim Chlor die Absorption im gesamten diskontinuierlichen Absorptionsgebiete durch Temperatursteigerung erheblich verstärkt wird, also auch an der Konvergenzstelle. Daraus folgt, daß bei Chlor die Konvergenzserie einen schwingenden Molekülzustand als Anfangszustand haben muß. Es mußte nun entschieden werden, der wievielte Schwingungszustand [1]) dieser Anfangszustand ist.

Das Verhältnis der Zahl der Oszillatoren von der Energie E, die bei der Temperatur $T = 300^0$ absolut vorhanden sind, zu der Zahl derer, die bei der doppelten absoluten Temperatur vorhanden sind, beträgt:

$$\frac{N_0}{N_{300}} = \frac{e^{-\frac{E}{KT}}}{e^{-\frac{E}{2KT}}} = e^{-\frac{E}{2KT}}.$$

Setzen wir für E die Energie des ersten Schwingungsquants des Chlormoleküls mit 560 cm^{-1} ein, so ergibt sich das Verhältnis:

$$\frac{N_0}{N_{300}} = \frac{1}{5}.$$

Daß in Wirklichkeit der Wert 560 cm^{-1} nicht genau das erste Schwingungsquant, sondern eines der darüber liegenden angibt, spielt natürlich bei dieser Intensitätsabschätzung keine Rolle.

Für die Zunahme der Oszillatoren im zweiten Schwingungszustande bei der gleichen Temperatursteigerung ergibt sich durch Einsetzen von $E' = 2E$:

$$\frac{N'_0}{N'_{300}} = e^{-\frac{E}{KT}} = \left(\frac{N_0}{N_{300}}\right)^2 = \frac{1}{25}.$$

Im ersten Falle müßte der Absorptionskoeffizient auf das 5fache, im zweiten Falle auf das 25fache steigen, wenn man die Temperatur auf 300^0 C steigert. Es ließ sich daher mit großer Sicherheit feststellen, daß die Absorption der Konvergenzstelle von dem einquantigen Schwingungszustande ausgeht. Der Nachweis geschah in der Weise, daß die Konvergenzstelle zuerst bei 300^0 C photographiert wurde und dann bei Zimmertemperatur und $2^1/_2$ fachem Dampfdruck, also fünffacher Dichte, bei gleicher Belichtungszeit auf derselben Platte. Beide Aufnahmen zeigten etwa die gleiche Stärke der Absorption an der Konvergenzstelle.

---

[1]) Bei der hier benutzten Bezeichnungsweise wird dem normalen, energieärmsten Zustande des Moleküls die Oszillationsquantenzahl Null zugeschrieben.

Es ergibt sich nun die Frage, welcher Teil des Chlorspektrums die Absorption der nicht schwingenden Moleküle darstellt. Nach der theoretischen Erwartung müssen diese Moleküle bei der Lichtanregung die stärkste Übertragung von Schwingungsenergie erfahren, in der Kantenserie, die diesen Zustand als Anfangszustand hat, müßte also, da schon bei der folgenden Serie die Konvergenzstelle ausgebildet ist, das Maximum der Absorption über die Konvergenzstelle hinaus ins Kontinuum gerückt sein. Die Absorptionskurven sind von Ribaud[1]) gemessen worden.

Für Joddampf scheinen keine entsprechenden Messungen[2]) vorzuliegen, doch läßt sich bestimmt sagen, daß das Maximum der Absorption

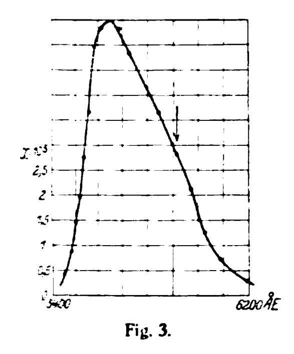


Fig. 3.

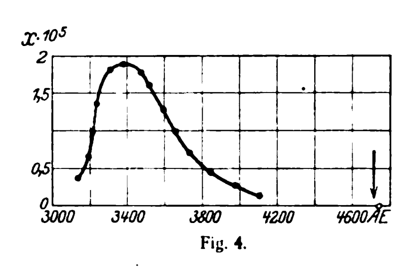


Fig. 4.

bei Jod nicht weiter als 400 Å von der Konvergenzstelle entfernt im Kontinuum liegt. Bei Brom liegt es, wie Fig. 3 zeigt, 900 Å von der Konvergenzstelle, die durch einen Pfeil angedeutet ist, entfernt. An der Konvergenzstelle selbst ist hier die Absorption schon etwa auf die Hälfte gesunken. Chlor schließlich (Fig. 4) absorbiert an der Konvergenzstelle

---

1) G. Ribaud, Ann. d. phys. **12**, 107, 1919.

2) Anm. b. d. Korrektur. In Arbeiten von K. Vogt und J. Koenigsberger (ZS. f. Phys. **13**, 292, 1923) und L. Kilchling (ZS. f. wiss. Photogr. **15**, 293, 1916), auf die ich leider erst durch die kürzlich erschienene Notiz (J. Koenigsberger, Naturw. **14**, 779, 1926, Nr. 33) aufmerksam geworden bin, liegen Messungen über die Absorption von Jod- und Bromdampf unter verschiedenen Bedingungen vor. Im allgemeinen lassen sie sich unschwer mit den in dieser Arbeit vertretenen Auffassungen in Einklang bringen. Für die obigen Betrachtungen ist wesentlich, daß danach das Maximum der Absorption des Joddampfes bei 5000 Å liegt. Die in der Notiz von J. Koenigsberger (l. c.) ausgesprochene Ansicht, daß dieses Maximum mit der Konvergenzstelle zusammenfallen müsse, wird jedoch einerseits durch die in dieser Arbeit über Brom und Chlor mitgeteilten Ergebnisse widerlegt, andererseits durch die Möglichkeit der Anregung der Jodfluoreszenz durch die Bleilinie 5006 Å (s. die demnächst erscheinende Dissertation von G. Ramsauer, Göttingen).

sehr schwach, erst 1400 Å davon entfernt wird das Maximum erreicht. Diese kontinuierlichen Maxima stellen offenbar die Absorption der nicht schwingenden Moleküle dar. Für das Brom hat Ribaud auch die Temperaturabhängigkeit des Absorptionsmaximums untersucht (l. c.) Seine Ergebnisse, eine geringe Verminderung der Absorption mit steigender Temperatur, stimmen mit der hier ausgesprochenen Annahme überein. Im Chlormolekül ist die mit der Lichtanregung verbundene Übertragung von Schwingungsenergie so groß, daß das ruhende Molekül mit maximaler Wahrscheinlichkeit in zwei mit starker kinetischer Energie auseinanderfahrende Atome übergeht, die diesem Vorgang entsprechende Frequenz wird am stärksten absorbiert. Die zugehörige Konvergenzstelle, die der Trennung der Atome ohne kinetische Energie entspricht, ist schon so schwach, daß sie nicht beobachtet werden konnte, zumal sie von der kontinuierlichen Absorption der nächsten, wirklich beobachteten Konvergenzstelle überdeckt wird.

Aus dieser Deutung der Absorptionskurven der Halogene wird es verständlich, daß Wood trotz Anwendung stärkster Lichtquellen nur die Andeutung einer Bromfluoreszenz gefunden hat, während Chlor überhaupt keine Fluoreszenz zeigt. Denn die Absorption im Diskontinuum, die hierfür maßgebend ist, ist bei Brom erheblich schwächer als im Joddampf gleichen Druckes, bei Chlor schließlich ist sie schätzungsweise tausend- bis zehntausendmal schwächer als bei Jod. Das Aufsuchen einer Chlorfluoreszenz dürfte daher aussichtslos sein, denn bei Anwendung hoher Temperatur, die im Chlor die diskontinuierliche Absorption verstärkt, würden die zur Fluoreszenz erforderlichen niedrigen Drucke schon zu starker Dissoziation führen.

Es findet also in der Reihenfolge Jod, Brom, Chlor eine immer stärkere Übertragung von Schwingungsenergie bei der Lichtanregung statt. Wir sollten demnach in derselben Reihenfolge eine immer stärkere Auflockerung der Bindung bei gleichzeitigem Elektronensprung erwarten. Definieren wir als Auflockerung der Bindung die relative Änderung des Koeffizienten der quasi-elastischen Kraft (alle anderen sinngemäßen Definitionen führen zu dem gleichen Ergebnis), so können wir für diese Auflockerung die Zahlenwerte aus der Analyse der Kantenserien entnehmen. Denn die ersten Oszillationsquanten geben direkt die Grundfrequenzen, ihre Quadrate, mit der resultierenden Masse multipliziert, die Koeffizienten der quasi-elastischen Kraft.

Für Jod und Brom kennen wir das erste Schwingungsquant des Normalzustandes direkt aus der Termanalyse. Es hat für Jod den Wert

$213\ cm^{-1}$, für Brom $325\ cm^{-1}$. Im Falle des Chlors kennen wir nach dem oben Gesagten nur die Größe des zweiten Schwingungsquants, können aber daraus die Größe des ersten Schwingungsquants, die davon nur wenig abweicht, auf etwa 2 Proz. genau extrapolieren. Es hat danach die Größe $565\ cm^{-1}$. Das Grundschwingungsquant des angeregten Zustandes können wir in allen drei Fällen nur abschätzen, da hier die Normierung der Schwingungsquantenzahlen willkürlich ist. Die Abschätzung liefert für Jod $122\ cm^{-1}$, für Brom $160\ cm^{-1}$, für Chlor $180\ cm^{-1}$. Daraus berechnen sich die Werte der Auflockerung für

$$\text{Jod}\ \frac{213^2 - 122^2}{213^2} = 0{,}67,$$

$$\text{Brom}\ \frac{325^2 - 160^2}{325^2} = 0{,}75,$$

$$\text{Chlor}\ \frac{565^2 - 180^2}{565^2} = 0{,}90.$$

Die Auflockerung der Bindung zeigt also in der Reihe Jod, Brom, Chlor wirklich die erwartete Zunahme.

Ferner wird man erwarten müssen, daß die Koeffizienten C der quasi-elastischen Bindung im Normalzustand für die drei Halogene einen ähnlichen Gang zeigen wie die Dissoziationswärmen D. Tatsächlich verhalten sich

$$C_{J_2} : C_{Br_2} : C_{Cl_2} = 213^2 . 127 : 325^2 . 80 : 565^2 . 35$$
$$= 0{,}52 : 0{,}76 : 1,$$
$$D_{J_2} : D_{Br_2} : D_{Cl_2} = 0{,}60 : 0{,}77 : 1.$$

Wie oben erwähnt, hat man sich bei den Halogenen den Vorgang, der die Konvergenzstelle hervorruft, als Trennung des Moleküls in ein normales und ein angeregtes Atom vorzustellen. Für den dabei auftretenden Anregungszustand des Atoms kommt nur der metastabile $2^2 P_1$-Zustand in Betracht[1]). Für alle anderen Anregungsstufen würde die Energie nicht ausreichen. Daher ist für Jod und Brom

$$h . \nu_c = D + (2^2 P_2 - 2^2 P_1),$$

wenn ν_c die Frequenz der Konvergenzstelle, D die Dissoziationsarbeit ist, für Chlor dagegen

$$h \nu_c = D + (2^2 P_2 - 2^2 P_1) - h \nu_0,$$

wenn ν_0 die Grundfrequenz des normalen Moleküls ist.

---

[1]) J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 155, 1926.

Die Atomspektren der Halogene waren bis vor kurzem noch nicht analysiert, die Termdifferenz $2^2 P_2 - 2^2 P_1$ ließ sich infolgedessen nur aus der Termaufspaltung der Edelgasionen abschätzen (Franck, l. c.). Erst durch eine neuerdings erschienene Untersuchung von Turner[1]) sind diese Differenzen für alle drei Halogene genau bestimmt worden, wobei sich die Francksche Abschätzung bestätigt hat. Wir können daher aus den Wellenlängen der Konvergenzstellen die Dissoziationsarbeiten mit optischer Genauigkeit, in diesem Falle einige Promille, berechnen[2]).

Die in der letzten Spalte angegebenen thermodynamisch berechneten Werte (für Brom und Jod nach Landolt-Börnstein, für Chlor nach K. Wohl und W. Kadow, ZS. f. phys. Chem. **118**, 460, 1925) sind nur auf etwa 2 bis 4 Proz. genau und zeigen innerhalb der Fehlergrenzen völlige Übereinstimmung mit den genaueren, spektroskopischen Werten der Spalte V.

Für die Deutung photochemischer Reaktionen besagen die vorliegenden Ergebnisse, daß bei Brom und besonders bei Chlor als Primärvorgang im wesentlichen nicht eine Anregung des Moleküls in Frage kommt, sondern die sofortige Dissoziation in ein normales und ein angeregtes, metastabiles Atom in einem Elementarakt, ohne daß dazu ein Stoß erforderlich wäre. Bei Chlor muß außerdem noch berücksichtigt werden, daß die meisten so entstandenen normalen und metastabilen Atome eine kinetische Energie erhalten, die erheblich größer ist als die mittlere Energie der Temperaturbewegung, was bei den Energiebilanzen der photochemischen Reaktionen eine Rolle spielt.

Tabelle 7.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	Wellenlänge der Konvergenzstelle	$h \cdot \nu_c$	$2^2 P_2 - 2^2 P_1$ Franck	Turner	D berechnet	D (therm.)
Jod	4995 Å	2,469 V.	0,9 V.	0,937 V.	1,532 V. = 35,2 Kal.	34,5 Kal.
Brom	5107 Å	2,415 V.	0,4 V.	0,454 V.	1,961 V. = 45,2 Kal.	46,2 „
Chlor	4785 Å	2,577 V.	0,1 V.	0,109 V.	2,538 V. = 58,5 Kal.	57 „

[1]) Turner, Phys. Rev. **27**, 397, 1926.

[2]) Vgl. die vorläufige Notiz Naturw. **14**, 600, 1926, Nr. 25, wo bei dem Werte D für Chlor das erste Schwingungsquant noch nicht berücksichtigt worden ist.

Zusammmenfassung.

1. Es werden die Absorptionsspektren von Brom und Chlor im sichtbaren Spektralgebiet untersucht. Die Bandkanten werden ausgemessen und in ein Serienschema geordnet.

2. Die Normierung der Oszillationsquantenzahlen des Normalzustandes geschieht auf Grund der Temperaturveränderlichkeit des Spektrums.

3. Es wird ein Zusammenhang zwischen der aus dem Kantenschema entnommenen Auflockerung der Bindung und der Lage der Absorptionsmaxima bei Jod, Brom und Chlor festgestellt.

4. Bei Brom und bei Chlor werden Konvergenzstellen gefunden und aus ihrer Lage im Spektrum die Dissoziationswärmen der Halogene mit optischer Genauigkeit berechnet.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre dauernde Förderung spreche ich Herrn Professor Franck meinen herzlichsten Dank aus.

Göttingen, II. physik. Institut d. Universität, 3. August 1926.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die Emissionsrichtung sekundärer β-Strahlen.

Von **Hans Fränz** in Charlottenburg.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1926.)

Mit einem Geigerschen Zähler wird die Asymmetrie der sekundären β-Strahlung, die von γ-Strahlen des RaC an Blei ausgelöst wird, und die Häufigkeitsverteilung der an Kohle und Blei ausgelösten Elektronen in bezug auf die einzelnen Emissionsrichtungen untersucht. Die Asymmetrie wird für Blei wesentlich > 1 gefunden (nämlich 2,1), im Gegensatz zu früheren Befunden nach der Ionisationsmethode. Die an Kohle beobachtete Richtungsverteilungskurve zeigt, daß hier wesentlich nur Rückstoßelektronen auftreten, während beim Blei der Verlauf der Verteilungsfunktion stark durch Photoemission beeinflußt wird. Absorptionsmessungen bestätigen das Auftreten von Photoelektronen beim Blei.

1. Ziel der Untersuchung. Während über die Emissionsrichtung der von Röntgenstrahlen hervorgerufenen sekundären Elektronenstrahlung bereits eine ganze Reihe eingehender Untersuchungen vorliegen, haben sich die Beobachtungen über die Sekundärelektronen, die von γ-Strahlen ausgelöst werden, bisher im wesentlichen auf die Messung eines Integraleffektes, der Asymmetrie, beschränkt. Als Asymmetrie wird das Verhältnis der „Austrittsstrahlung“, d. h. der von einem Sekundärstrahler nach vorn, in Richtung des γ-Strahles, emittierten Elektronenstrahlung zu der nach hinten emittierten, der „Einfallsstrahlung“, bezeichnet. Die für die Asymmetrie an harten γ-Strahlen beobachteten Werte stimmen zum Teil nicht mit dem überein, was man nach den Beobachtungen an Röntgenstrahlen und den aus diesen Beobachtungen entstandenen Theorien erwarten sollte.

Ein von Röntgenstrahlen getroffener Körper emittiert bekanntlich zwei Arten sekundärer Elektronenstrahlung mit gänzlich verschiedener Richtungs- und Energieverteilung, nämlich Photoelektronen, welche bei der Absorption entstehen, und Rückstoßelektronen, welche mit der Comptonstreuung verbunden sind. Die Richtungsverteilung der Photoelektronen, d. h. die Funktion $n(\vartheta)$, die die relative Zahl der pro Raumwinkel 1 unter dem Winkel ϑ gegen den Primärstrahl emittierten Elektronen angibt, hat W. Bothe[1]) eingehend untersucht. Es gelang Bothe auch, eine einfache Annahme über die geometrische Konstellation bei den wirksamen Stößen von Lichtquanten auf Atome zu formulieren, die auf Grund der Erhaltungssätze eine mit seinen Versuchen verträgliche Richtungsverteilung der

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **17**, 148, 1923; **26**, 59, 1924.

Photoelektronen liefert [1]). Bothe findet in der Primärrichtung selbst keine Photoelektronen, ihr mittlerer Emissionswinkel liegt für die benutzten mittelharten Röntgenstrahlen in der Nähe von 80°. Er wird in erster Näherung durch die Formel

$$\cos\vartheta = \sqrt{\frac{\alpha}{\alpha+2}}, \quad \text{wo } \alpha = \frac{h\nu}{mc^2} = \frac{h}{mc\lambda}$$

h = Plancksche Konstante c = Lichtgeschwindigkeit

m = Elektronenmasse λ = Wellenlänge des Primärstrahls

gegeben, nimmt also mit abnehmender Wellenlänge ab. Die Verteilungsbreite nach beiden Seiten des mittleren Winkels hängt in komplizierterer Weise außer von der einfallenden Wellenlänge auch von dem Sekundärstrahler ab. Für die im folgenden benutzten harten γ-Strahlen des RaC, als deren effektive Wellenlänge man etwa $\lambda = 0{,}02$ Å ansetzen darf, ergibt sich ein mittlerer Emissionswinkel der Photoelektronen von 52°, und für die in der K-Schale von Blei ausgelösten Elektronen eine Verteilung zwischen 31° und 76°. Die Energie der Photoelektronen ist nach der Einsteinschen Gleichung für alle Emissionsrichtungen dieselbe.

Für die Richtungsverteilung der Rückstoßelektronen geben Compton und Hubbard [2]) auf Grund von Korrespondenzbetrachtungen folgende Formel:

$$n(\vartheta) \sim \frac{(1+\alpha)^4 \operatorname{tg}^4\vartheta + (1+2\alpha)^2}{\{(1+\alpha)^2 \operatorname{tg}^2\vartheta + 1 + 2\alpha\}^4 \cos^3\vartheta}.$$

Ein richtungsunabhängiger Faktor ist hier fortgelassen. Die theoretische Begründung dieser Formel ist zwar ebenfalls nicht zwingend [3]), doch hat sie sich beim Vergleich mit den bisherigen, allerdings noch nicht sehr ins einzelne gehenden Versuchen recht gut bewährt [4]). Diese Formel ist in Fig. 5 für harte γ-Strahlen ($\lambda = 0{,}02$ Å) dargestellt. $n(\vartheta)$ hat ein ausgeprägtes Maximum in der Primärrichtung und nimmt mit zunehmendem ϑ ab. Rückstoßwinkel > 90° kommen nicht vor. Die Verteilung ist von der Natur des Sekundärstrahlers unabhängig. Die Energie der Rückstoßelektronen ist vom Emissionswinkel abhängig, sie hat ebenfalls in der Primärrichtung ein Maximum und nimmt mit wachsendem ϑ ab. Für

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **17**, 137, 1923; **26**, 74, 1924; Geiger und Scheels Handbuch d. Phys. Bd. XXIII, S. 359 ff, 1926 s. dort weitere Literatur.

[2]) A. H. Compton u. J. C. Hubbard, Phys. Rev. **23**, 439, 1924.

[3]) Die Quantenmechanik liefert übrigens nach Dirac eine von der angegebenen nicht sehr verschiedene Richtungsverteilung der Rückstoßelektronen. D. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **111**, 405, 1926.

[4]) Vgl. Geiger und Scheels Handbuch d. Phys. Bd. XXIII, S. 411 ff., 1926.

$\vartheta = 90^0$ ist sie 0. Die Maximalenergie ist für γ-Strahlen ($\lambda = 0{,}02$ Å) gleich 0,7 $h\nu$.

Das Zahlenverhältnis der Rückstoßelektronen zu den Photoelektronen kann man unter Vernachlässigung der unmodifizierten Streustrahlung gleich dem Verhältnis σ/τ des Streukoeffizienten zum Absorptionskoeffizienten annehmen, da ja in jedem Fall ein $h\nu$ für ein Sekundärelektron aus dem Primärbündel ausscheidet. Daher treten die Rückstoßelektronen um so stärker hervor, je härter die Strahlung und je leichtatomiger der Sekundärstrahler. Bei schwach gefilterten γ-Strahlen sind daher mit einem leichtatomigen Sekundärstrahler, wie Kohle, nur Rückstoßelektronen zu erwarten, mit einem schweren (Blei) auch Photoelektronen, wie besonders die Messungen des Gesamtschwächungskoeffizienten solcher γ-Strahlen von Ahmad und Stoner[1]) zeigen, die für die schweratomigen Substanzen ein Anwachsen dieses Koeffizienten mit der Ordnungszahl ergeben, das auf wahre Absorption hinweist.

Hiernach ist bei γ-Strahlen folgende Richtungsverteilung der sekundären Elektronenstrahlung zu erwarten: die Sekundärstrahlung leichtatomiger Substanzen soll ein Maximum in der Primärrichtung haben mit einem ziemlich raschen Abfall bis $\vartheta = 90^0$. Bei schweratomigen Substanzen werden sich über diese Verteilung Photoelektronen überlagern mit einem Maximum in der Gegend von $\vartheta = 52^0$. Diese werden merklich härter sein als die Rückstoßelektronen. In jedem Falle sollte nur Austrittsstrahlung auftreten, d. h. die Asymmetrie sollte unendlich sein. In der Tat hat Skobelzyn[2]) nach der Wilsonmethode mit γ-Strahlen des RaC in Luft keine Emissionswinkel der Sekundärelektronen $> 90^0$ gefunden. Anders liegen die Verhältnisse bei festen Sekundärstrahlern. Hier tritt immer eine starke Zerstreuung der Elektronen im Strahler auf, die eine Verwaschung der ursprünglichen Richtungsverteilung und auch eine Streuung von Elektronen nach der Einfallsseite zur Folge hat, zumal da man aus Intensitätsgründen gezwungen ist, verhältnismäßig dicke Sekundärstrahler zu benutzen. Man sollte trotzdem Werte der Asymmetrie erwarten, die erheblich größer als 1 sind. Für leichtatomige Sekundärstrahler trifft das auch zu, z. B. finden Bragg und Madsen[3]) nach der Ionisationsmethode für Kohle und gefilterte RaC-γ-Strahlung etwa den Asymmetriewert 20. Mit zunehmendem Atomgewicht beobachten sie

---

[1]) N. Ahmad, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 507, 1924; N. Ahmad und E. C. Stoner, ebenda **106**, 8, 1924.

[2]) D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **28**, 278, 1924.

[3]) W. H. Bragg u. J. P. V. Madsen, Phil. Mag. **16**, 918, 1908.

jedoch eine starke Abnahme der Asymmetrie und bei den schwersten Elementen sogar eine Umkehrung, Werte kleiner als 1. Kohlrausch und Schrödinger[1]) und ebenso Prelinger[2]) bestätigten diese Resultate, jedoch konnte Enderle[3]) die Umkehr der Asymmetrie auf Absorption der γ-Strahlen im Sekundärstrahler zurückführen, die bewirkt, daß die Austrittsstrahlung einer etwas kleineren Primärintensität entspricht als die Einfallsstrahlung. Aber auch der von Enderle an einer dünnen Bleifolie gemessene Wert $A = 1{,}1$ erscheint noch als zu klein.

Es schien daher erwünscht, die sekundäre Elektronenstrahlung nach einer anderen Methode, etwa einer Zählmethode zu untersuchen. Eine solche Methode hat außerdem den großen Vorzug, nicht nur einen Intregaleffekt, wie die Asymmetrie, sondern die vollständige differentiale Verteilungskurve zu liefern. Als Zählmethode erwies sich trotz erheblicher Schwierigkeiten die Geigersche als geeignet.

Bei den ersten Versuchen wurde der Strahler fest aufgestellt, mit der Fläche senkrecht zur Primärrichtung, um die gleichen Bedingungen zu haben wie bei den angeführten Ionisationsmessungen. Später wurde der Strahler drehbar angeordnet, so daß seine Fläche stets senkrecht zur Beobachtungsrichtung gestellt werden konnte, um der wahren Verteilung der Anfangsrichtungen möglichst nahe zu kommen.

2. Allgemeine Versuchsanordnung. Die benutzte Apparatur ist in Fig. 1 dargestellt. Als γ-Strahlenquelle diente der größte Radiumstandard der Reichsanstalt mit einem Gehalt von etwa 42 mg Ra-Element. Durch den Kanal K in dem Bleiklotz L von $20 \times 20 \times 13{,}5$ cm Größe wurde ein schmales Strahlenbündel B ausgeblendet. Für die ersten Versuche (Ziffer 4) wurde ein Kanal mit kreisförmigem Querschnitt von 0,5 cm Durchmesser benutzt. Das Radiumpräparat R befand sich in dem einen Ende des Kanals, das zum Schutz gegen die nach rückwärts austretende Strahlung durch davorgesetzte Bleiklötze verschlossen war. Aus dem Strahlenbündel selbst wurden bei allen Versuchen durch einen Bleipfropfen von 1 cm Länge, der dicht vor dem Präparat in dem Kanal steckte, die primären β-Strahlen und die weichsten γ-Strahlen weggefiltert. Das Strahlenbündel durchsetzte nun einen auf eine Zinkplatte aufgeschliffenen Glassturz, der mit einem Chlorcalciumrohr und einem Manometer verbunden war und durch eine Wasserstrahlpumpe evakuiert werden konnte. Der verminderte Druck (einige Zentimeter Hg) wurde angewendet, um die Zer-

[1]) K. W. F. Kohlrausch und E. Schrödinger, Wien. Ber. **123** [2a], 1319, 1914.
[2]) H. Prelinger, ebenda **130** [2a], 279, 1921.
[3]) A. Enderle, ebenda **131** [2a], 589, 1922.

streuung der Elektronen möglichst herabzudrücken. Die γ-Strahlen traten zur Vermeidung störender Streu- und Sekundärstrahlen durch Zelluloidfenster in den Glassturz ein und wieder aus, die auf seitliche Ansätze aufgekittet waren. Die Kohle- und Bleiplättchen *F*, welche als Sekundärstrahler

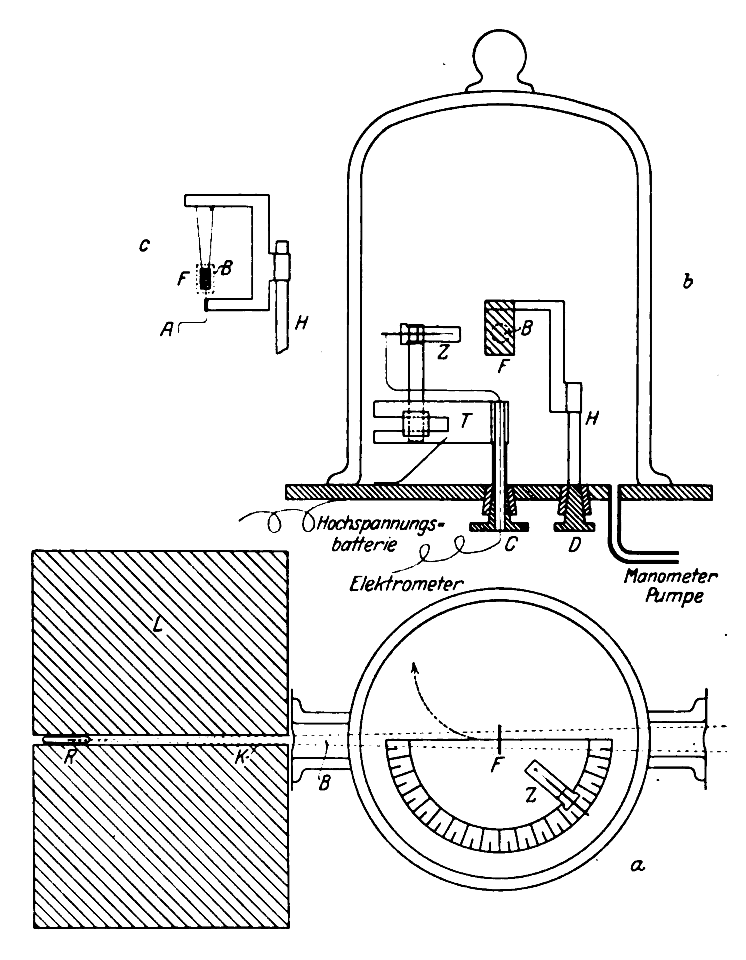


Fig. 1.

dienten, konnten mit Hilfe des Schliffes *D* in das Strahlenbündel *B* hereingebracht und ganz aus dem Bündel herausgeschwenkt werden. In der eingeschwenkten Stellung befanden sie sich genau über der Achse des zentralen Schliffes *C*, durch den sich der G e i g e r sche Spitzenzähler *Z* so drehen ließ, daß seine Vorderfläche einen Kreis von 21 mm Radius um den

Sekundärstrahler beschrieb. Der Winkel zwischen Primärbündel und Zählerachse konnte mit Zeiger und Gradskale abgelesen werden.

Der Hauptgesichtspunkt beim Bau der Apparatur war, die störende Streu- und Sekundärstrahlung auf ein Minimum herabzudrücken. Deshalb wurde im Innern des Glassturzes Metall nach Möglichkeit vermieden. Die Träger T und H, an denen Zähler und Sekundärstrahler befestigt waren, bestanden aus Pappe. Leitende Verbindungen wurden durch Überziehen mit Graphit oder durch dünne Drähte und schmale Streifen von Aluminiumfolie hergestellt. Beim Bau des Zählers war die wesentliche Forderung möglichste Unempfindlichkeit gegen γ-Stahlen, wegen der vagabundierenden γ-Strahlen, die infolge ihres außerordentlichen Durchdringungsvermögens und ihrer leichten Zerstreubarkeit die Hauptfehlerquelle bildeten. Metallzähler erwiesen sich als gänzlich ungeeignet. Daher wurde das Zählergehäuse aus sehr dünnem, mit Graphit überzogenem Papier hergestellt. Mit einem solchen Zähler war es möglich, fast in der Primärrichtung selbst noch zu zählen. Alle anderen Mittel, den Nulleffekt zu verkleinern, wie Schützen des Zählers durch einen Bleipanzer, Anlegen eines Magnetfeldes an den Durchtrittsstellen des Primärbündels durch den Glassturz, Anbringen von Blenden, erwiesen sich als unwirksam. Eine Messung war überhaupt nur möglich, wenn man mit dem Zähler genügend nahe an den Sekundärstrahler heranrückte, da sich hierbei nur der zu messende Effekt, nicht aber der Nulleffekt vergrößerte.

Als Zählerspitze diente ein Platindraht von 0,04 mm Dicke, der am Ende zu einem Kügelchen von etwa 0,1 mm Durchmesser verschmolzen war und von einem Messingdraht getragen wurde, welcher durch einen Ebonitstopfen in das Zählergehäuse hineinragte. Das mit der Zinkplatte leitend verbundene Gehäuse wurde durch eine Hochspannungsakkumulatorenbatterie auf ein konstantes Potential aufgeladen, die Spitze über ein Einfadenelektrometer und einen hohen Widerstand geerdet. Der Elektrometerfaden wurde auf einen Schirm projiziert und die Ausschläge subjektiv gezählt. Die an das Gehäuse anzulegende günstigste Spannung wurde durch Aufnahme einer Charakteristik des Zählers bestimmt und so hoch gewählt, daß der Zähler gerade noch sicher einwandfrei funktionierte. Sie betrug etwa 580 bis 650 Volt bei 30 bis 87 mm Druck in der Apparatur.

3. Meßverfahren. Die Messungen gestalteten sich sehr mühsam infolge des großen Nulleffektes, der trotz der angewandten Maßregeln immer noch durch die allgemeine, an allen Teilen der Apparatur ausgelöste Streu- und Sekundärstrahlung verursacht wurde. Da der Nulleffekt, d. h. der Effekt bei ausgeschwenktem Sekundärstrahler, für verschiedene Stellungen

des Zählers verschieden groß war (am größten in den extremen Stellungen in der Nähe des Primärbündels), mußte für jede Emissionsrichtung die Elektronenstrahlung des Sekundärstrahlers durch eine Differenzmessung bestimmt werden. Der Nulleffekt war zumindest von der gleichen Größe, im allgemeinen größer als der eigentliche Effekt. Um unter diesen Umständen den mittleren Meßfehler auf 5 bis 10 Proz. herabzudrücken, war es notwendig, für jeden der Meßpunkte, die in Abständen von je 20° zwischen 20° und 160° gegen den Primärstrahl gewählt wurden, 2000 bis 6000 oder noch mehr Elektronen zu zählen[1]). Um nun nicht Werte der verschiedenen Punkte aneinanderreihen zu müssen, die an verschiedenen Tagen gemessen waren, wurde an einem Tag jedesmal die ganze Verteilungskurve gemessen und dann das Mittel aus den einzelnen Tageskurven genommen. Während die Einzelkurven starke Unregelmäßigkeiten als Folge der Zufallsschwankungen aufwiesen, glättete sich die mittlere Kurve mit zunehmender Zahl der Versuche. An einem Tage wurden im allgemeinen für jeden Meßpunkt 4 Doppelzählungen (je zwei Minuten bei ausgeschwenktem und bei eingeschwenktem Sekundärstrahler) ausgeführt. Die Reihenfolge der Meßpunkte wurde von einer Meßreihe zur andern soviel wie möglich variiert, um auch noch etwaige systematische Fehler mit Sicherheit auszuschließen. Dies ganze Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis der mittlere Fehler der Messung im allgemeinen auf den oben angegebenen Wert von 5 bis 10 Proz. herabgedrückt war. Der mittlere absolute Fehler eines Meßpunktes wurde dabei nach bekannten statistischen Gesetzen berechnet als Quadratwurzel aus der Gesamtzahl der für diesen Punkt gezählten Elektrometerausschläge. Beträgt also etwa die Anzahl der gezählten Ausschläge bei ausgeschwenktem Strahler N_0, bei eingeschwenktem Strahler N_1, so ist der gesuchte Effekt $N_1 - N_0$, sein mittlerer Fehler aber $\sqrt{N_1 + N_0}$. Die Zahl der Elektrometerausschläge pro Minute betrug im Durchschnitt etwa 40 bis 60, gelegentlich auch 20 oder 100.

4. Richtungsverteilung und Asymmetrie bei feststehendem Sekundärstrahler (Blei). Für den ersten Versuch wurden die Bedingungen möglichst ähnlich denen gewählt, die bei den früheren Messungen nach der Ionisationsmethode vorlagen. Dort wurden als Sekundärstrahler stets sehr ausgedehnte Platten benutzt, die senkrecht zum Primärstrahl standen. Das Bleiplättchen von 0,75 mm Dicke, das hier als Sekundärstrahler diente, hatte eine Fläche von 15 × 29 mm, so daß es jedenfalls

[1]) Bei den sehr mühsamen Zählungen wurde ich zum Teil in wirkungsvoller Weise durch Herrn G. Wauschkun unterstützt.

größer war als der Querschnitt des primären Strahlenbündels. Es war mit dem Halter H fest verbunden, so daß es eingeschwenkt stets senkrecht zur Primärrichtung stand. In dem Glassturz betrug der Druck bei diesen Versuchen 87 mm Hg. Der Zähler hatte einen Durchmesser von 8 mm, die Spitze war 4 mm von der Vorderfläche entfernt.

Nach dem oben geschilderten Meßverfahren erhält man nun für die einzelnen Punkte der Verteilungskurve etwa gleiche absolute Fehler, d. h. der relative Meßfehler ist bei den kleineren Meßwerten größer. Da sich nun die Einfallsstrahlung als kleiner als die Austrittsstrahlung herausstellte, wäre die Bestimmung der Asymmetrie durch den relativ großen Fehler der Einfallsstrahlung recht ungenau geworden. Deshalb wurde bei dieser Messung das Verfahren dahin ergänzt, daß ein Teil der Meßreihen nur über die größeren Emissionswinkel erstreckt und mit je einem Punkt bei 40° an die vollständigen Meßreihen angeschlossen wurde.

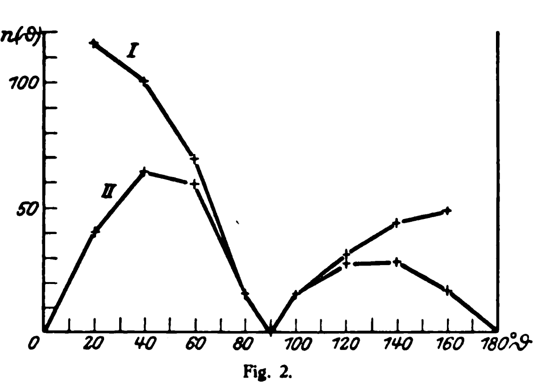


Fig. 2.

Das Resultat der Messung ist in Tabelle 1 und Fig. 2, Kurve I wiedergegeben. Für 40° wurde hier wie bei allen folgenden experimentellen Kurven der Wert von $n(\vartheta)$ willkürlich gleich 100 gesetzt. Der Wert $n(\vartheta) = 0$ für $\vartheta = 90°$ ist nicht gemessen, aber bei der vorliegenden Anordnung evident. Unter jedem Wert von $n(\vartheta)$ ist der prozentuale mittlere Fehler angegeben. Die Gesamtzahl der für die Kurve gezählten Elektrometerausschläge beträgt etwa 30000.

Um aus dieser Verteilungskurve die Asymmetrie zu berechnen, muß zunächst für jedes ϑ über alle Azimute integriert, d. h. der Ausdruck $n(\vartheta)\sin\vartheta$ gebildet werden. Diese Werte sind durch die Kurve II der Fig. 2 dargestellt. Durch Integration dieser Kurve von $\vartheta = 0°$ bis $\vartheta = 90°$, bezw. von $\vartheta = 90°$ bis $\vartheta = 180°$ erhält man Relativwerte der Austritts-

Tabelle 1.

	20°	40°	60°	80°	100°	120°	140°	160°
$n(\vartheta)$	115	100	69	15	15	31	43	48
Proz. mittl. Fehler . .	12	9	13	36	41	16	13	13

und Einfallsstrahlung und als ihr Verhältnis die Asymmetrie. Um jede Willkür auszuschließen, wurde für die Integration zwischen den Meßpunkten gradlinig interpoliert, d. h. die Summe der Werte $n(\vartheta)\sin\vartheta$ für alle $\vartheta < 90^0$ und für alle $\vartheta > 90^0$ gebildet. Als Asymmetrie ergibt sich so 2,1 mit einem mittleren absoluten Fehler von $\pm 0{,}3$.

5. **Die Richtungsverteilung bei mitgedrehtem Sekundärstrahler.** In der im ersten Versuch erhaltenen Richtungsverteilung sind offenbar die Elektronen in den Richtungen in der Nähe von 90° stark unterdrückt. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei einem wärmestrahlenden Körper (Lambertsches Gesetz). Da die Dicke des Strahlers größer ist als die Sättigungsdicke für die Elektronenstrahlung, gelangen in verschiedenen Richtungen zur Oberfläche verschieden dicke Schichten zur Wirkung (siehe Fig. 3a), und zwar ist offenbar die Dicke der wirksamen Schicht ungefähr dem Kosinus des Emissionswinkels proportional. Damit ist der Verlauf der gefundenen Verteilungskurve qualitativ erklärt.

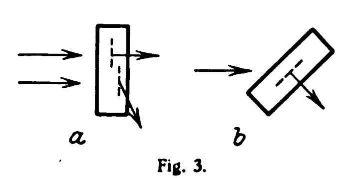


Fig. 3.

Um diesen Einfluß des Austrittswinkels auf die Häufigkeitsverteilung zu eliminieren, wurde bei den folgenden Versuchen der Sekundärstrahler stets senkrecht zu der jeweiligen Beobachtungsrichtung gestellt (siehe Fig. 3b). In dieser Anordnung ist die wirksame Schichtdicke des Strahlers für jede Beobachtungsrichtung gleich der Sättigungsdicke. Die Sättigungsdicke hängt nun allerdings von der Härte der Elektronenstrahlung ab, die ja für verschiedene Emissionswinkel verschieden ist[1]). Um auch diesen Fehler zu vermeiden, müßte man sehr dünne Strahler benutzen, was bisher aus Intensitätsgründen nicht möglich gewesen ist. Immerhin liefern die Kurven bei mitgedrehtem Strahler eine der wahren Verteilung näherkommende als bei festem Strahler.

Um zu erreichen, daß sich der Sekundärstrahler beim Einschwenken in das Primärbündel stets automatisch senkrecht zur Beobachtungsrichtung stellte, wurde er an dem Halter *H* (siehe Fig. 1c) bifilar aufgehängt und unten mit einem zweimal rechtwinklich gebogenen Kupferdraht versehen, der in einer kleinen Papierhülse am unteren Arm des Halters drehbar war. Beim Einschwenken des Sekundärstrahlers schlug das freie Ende *A* des Drahtes gegen eine Führung an dem Zählerträger *T*, die bewirkte, daß sich der Sekundärstrahler senkrecht zur Zählerachse einstellte.

[1]) Vgl. Enderle, l. c.

Der Sekundärstrahler selbst wurde jetzt so klein gewählt, daß er sich ganz in dem zentralen homogenen Teil des etwas divergenten γ-Strahlenbündels befand. Er war 5 mm breit und 10 mm hoch, während der Aus-

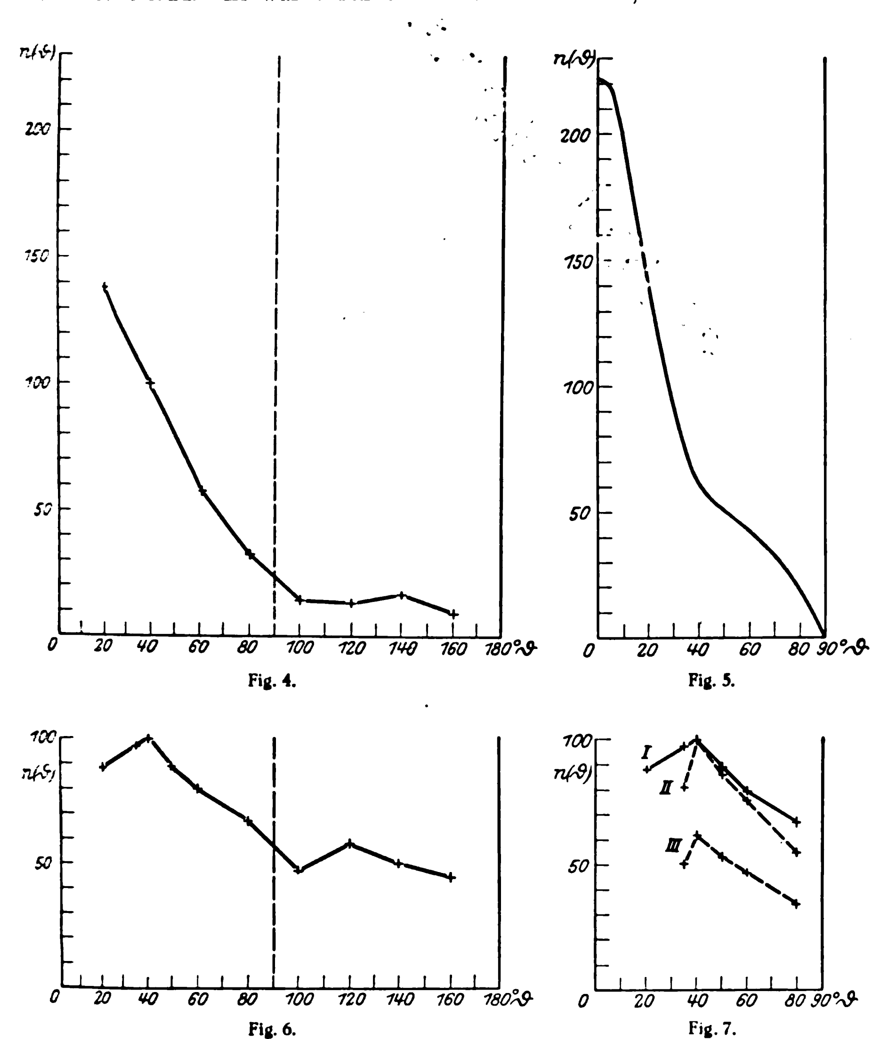


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7.

blendungskanal K (Fig. 1) bei diesen Versuchen einen rechteckigen Querschnitt von 5 × 8 mm hatte. Zur Erzielung einer höheren Empfindlichkeit wurde ein größerer Zähler als früher benutzt. Sein Durchmesser betrug 14 mm, der Spitzenabstand 7 mm. Der Durchmesser des wirksamen Bereiches dieses Zählers für die harten β-Strahlen eines Ra Em-Präparates

wurde zu 5,6 mm bestimmt[1]). Die Versuche wurden mit Kohle und Blei als Sekundärstrahler ausgeführt.

Kohle. Die Dicke des Kohlestrahlers betrug 2,5 mm. Die gefundene Verteilung $n(\vartheta)$ ist in Tabelle 2 und in Fig. 4 wiedergegeben. Für diese Kurve wurden etwa 33000 Elektronen gezählt.

Tabelle 2.

	20°	40°	60°	80°	100°	120°	140°	160°
$n(\vartheta)$	138	100	57	36	14	13	16	9
Proz. mittl. Fehler . .	5	6	9	14	34	37	34	91

Es ist für $\vartheta = 40^0$ wieder $n(\vartheta) = 100$ gesetzt. An den Werten für $n(\vartheta)$ ist eine kleine Korrektion für die Absorption der γ-Strahlen im Sekundärstrahler angebracht. Sie beträgt für das hier benutzte Kohleplättchen, wenn man nach Messungen von Enderle[2]) für die mittlere Emissionstiefe der sekundären β-Strahlen 0,17 mm annimmt, für die Winkel zwischen 20° und 80° gleichmäßig + 2 Proz., während sie für die größeren Winkel verschwindend klein wird.

In Fig. 5 ist nach der oben angegebenen Formel von Compton und Hubbard die theoretische Verteilung der Rückstoßelektronen wiedergegeben. Ein Vergleich der Kohlekurve Fig. 4 mit der theoretischen zeigt, daß sie so verläuft, wie man es unter Berücksichtigung der Zerstreuung der Elektronen im Sekundärstrahler für Rückstoßelektronen erwarten muß. Insbesondere zeigt die Kurve keinen Buckel zwischen 31° und 76°, der auf das Auftreten von Photoelektronen hindeutete.

Blei. Die Dicke des benutzten Bleiplättchens betrug 0,57 mm. Sie war etwa so gewählt, daß die Flächendichte angenähert ebenso groß war wie bei dem Kohlestrahler. Tabelle 3 und Fig. 6 geben die Funktion $n(\vartheta)$ wieder.

Tabelle 3.

	20°	35°	40°	50°	60°	80°	100°	120°	140°	160°
$n(\vartheta)$	88	97	100	89	80	67	47	58	50	44
Proz. mittl. Fehler .	6	6	5	6	5	6	13	11	12	16
$n(\vartheta)$ gemessen durch 0,7 mm Al	—	81	100	86	76	55	—	—	—	—
Proz. mittl. Fehler .	—	10	7	8	8	9	—	—	—	—

[1]) Vgl. W. Bothe, ZS. f. Phys. **37**, 547, 1926. Für die weicheren β-Strahlen des Ra D erstreckte er sich dagegen über die ganze Vorderfläche des Zählers.

[2]) l. c.

Die Korrektion für die Absorption der γ-Strahlen in dem Bleiplättchen ist für eine mittlere Emissionstiefe der Elektronen von 0,07 mm berechnet. Sie beträgt für die Winkel zwischen 20° und 100° 2 bis 10 Proz., für größere Winkel wird sie klein, am größten ist sie für $\vartheta = 80°$. Insgesamt wurden für diese Kurve 55000 Elektronen gezählt.

Die an Blei als Sekundärstrahler gemessene Kurve zeigt einen typisch anderen Verlauf als die Kohlekurve. Bei $\vartheta = 40°$ ist ein deutliches Maximum vorhanden, das auf das Auftreten von Photoelektronen hinweist.

6. Absorptionsversuche. Um noch sicherer zu zeigen, daß das Maximum bei 40° in der Bleikurve durch Photoelektronen verursacht wird, wurden an der Sekundärstrahlung Absorptionsversuche ausgeführt. Wie schon oben erwähnt wurde, unterscheiden sich die Photoelektronen nicht nur durch ihre Richtungsverteilung von den Rückstoßelektronen, sondern auch durch ihre Energie, sie sind durchdringender als die Rückstoßelektronen. Es war also zu hoffen, daß sich durch Absorptionsmessungen die beiden Elektronenarten unterscheiden ließen, obwohl die Zerstreuung eine Trennung erschweren muß.

In Tabelle 3 sind in der dritten Zeile die Werte von $n(\vartheta)$ angegeben, die erhalten wurden, nachdem auf die Vorderfläche des Zählers ein Filter aus 0,7 mm Aluminium aufgesetzt war. Zunächst ist wieder $n(40°) = 100$ gesetzt. Diese Verteilung ist durch die Kurve II der Fig. 7 dargestellt, während Kurve I die normale Verteilungskurve der Fig. 6 ist. In einem besonderen Versuch wurde noch das Verhältnis der Werte $n(40°)$ bei Messung mit und ohne Aluminiumfilter bestimmt und als 100:62 gefunden. Kurve III gibt nun die Filtermessungen für $n(40°) = 62$ wieder. Bei den Absorptionsmessungen konnte die Kurve nicht bis zu $\vartheta = 20°$ verfolgt werden, da der Zähler mit dem Al-Filter gegen γ-Strahlen ziemlich empfindlich war und in dieser Stellung bereits einen zu großen Nulleffekt gab. Ich mußte mich daher mit dem Meßpunkt bei 35° begnügen. Überhaupt bedeutete die Filterung eine erhebliche Erschwerung der Messung, so daß auch die Genauigkeit der Kurve II hinter der der Kurve I zurücksteht.

Obwohl die Abweichungen zwischen den Kurven I und II für die einzelnen Meßpunkte die Meßfehlergrenze kaum überschreiten, dürfte doch der allgemeine Verlauf der Kurven gegeneinander genügend festgelegt sein, um die folgenden Schlüsse ziehen zu können. Der steilere Abfall in II von 40° nach 35° zeigt, daß das Maximum bei 40° den schnelleren Photoelektronen zuzuschreiben ist, welche bei 35° schon mehr gegen die langsameren Rückstoßelektronen zurücktreten. Nach größeren Winkeln zeigt sich die allgemeine Zunahme der Absorbierbarkeit, welche für Rück-

stoßelektronen zu erwarten ist. Am deutlichsten drücken sich diese Verhältnisse wohl in der Fig. 8 aus, in der als Ordinate der in 0,7 mm Al absorbierte Bruchteil der Elektronen aufgetragen ist[1]).

Man könnte vielleicht auf den Verdacht kommen, daß der Abfall der Bleikurven von 40° nach kleineren Winkeln dadurch verursacht wurde, daß in den extremen Zählerstellungen der eingeschwenkte Sekundärstrahler eine aus dem Kanal K stammende Elektronenstrahlung abschirmte, die im Nulleffekt mitgemessen wurde. Hiergegen spricht schon, daß bei der Kohlekurve der Verlauf der umgekehrte ist. Zudem geht aus den gemachten Erfahrungen hervor, daß die Strahlung, welche den Nulleffekt verursacht, nicht von einer Stelle, sondern von allen Teilen der Apparatur herkommt, so daß die Folie immer nur einen verschwindenden Bruchteil dieser Strahlung absorbieren kann. Aber selbst wenn die den Nulleffekt verursachende Strahlung ausschließlich von der Eintrittsstelle des Primärbündels ausginge, würde die Abschirmung durch die Folie nicht mehr als 5 bis 6 Proz. betragen, wie ein besonderer Absorptionsversuch zeigte, bei dem mittels eines kleinen Ra Em - Präparates β-Strahlen aus dem Kanal K in die Apparatur geschossen wurden. Somit ist das Maximum der Bleikurven als reell anzusehen.

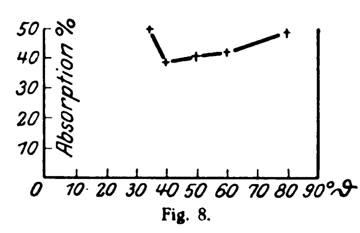


Fig. 8.

7. Zusammenfassung und Diskussion der Resultate. Der Vergleich des in Ziffer 4 gefundenen Wertes 2,1 für die Asymmetrie an Blei mit den früher nach der Ionisationsmethode, sonst aber unter gleichen Bedingungen gemessenen Werten (etwa 1) zeigt, daß der hier bestimmte Wert beträchtlich größer ist. Der Grund dafür dürfte folgender sein: die Größe der Ionisation, die eine Elektronenstrahlung in einer Ionisationskammer hervorruft, hängt nicht nur von der Zahl der Elektronen, sondern auch von ihrer Geschwindigkeit ab, und zwar in dem Sinne, daß langsamere Elektronen ein größeres differentiales Ionisationsvermögen besitzen[2]). Da die Einfallsstrahlung sicher langsamer ist als die Austrittsstrahlung, lassen sich so die kleinen Werte der Asymmetrie verstehen. Nun ist allerdings auch die hier angewandte Zählmethode keine ideale, da möglicherweise auch die Empfindlichkeit des Zählers von der Elektronengeschwindigkeit abhängt. Als sicher darf man aber wohl annehmen, daß eine

[1]) Natürlich erlauben die vorliegenden Meßbedingungen nicht, hieraus genaue Werte des Absorptionskoeffizienten abzuleiten.

[2]) Bei den üblichen Kammerdimensionen kommt nur das differentiale, nicht das totale Ionisationsvermögen in Betracht.

solche Abhängigkeit ebenfalls nur in dem Sinne vorhanden sein könnte, daß langsamere Elektronen bevorzugt werden. Daher könnte bei besseren Zählbedingungen die Asymmetrie höchstens noch größer ausfallen als hier gefunden.

Von einer Bestimmung der wahren Asymmetrie kann allerdings auch hier keine Rede sein, schon deshalb nicht, weil bei der Versuchsanordnung, für welche die Asymmetrie bisher definiert war (Strahler senkrecht zur Primärrichtung), die Elektronen in der Nähe von $\vartheta = 90^0$ stark gegenüber den übrigen unterdrückt werden. Aus der Kurve Fig. 6, bei der dieser Einfluß eliminiert ist, würde sich daher ein wesentlich anderer Wert ergeben, nämlich etwa $1{,}6 \pm 0{,}1$ (für Kohle aus Fig. 4 etwa 5 ± 1). Daß dieser Wert wieder kleiner ist, ist aus dem Vergleich der Kurven Fig. 2 und 6 ohne weiteres verständlich. Jedenfalls zeigen diese Versuche, daß die sekundären β-Strahlen unter allen Umständen eine starke Asymmetrie aufweisen, wie es die Theorie verlangt.

Die gefundenen Verteilungskurven bestätigen in großen Zügen alles, was man nach den theoretischen Vorstellungen über die Erzeugung der sekundären β-Strahlen voraussagen konnte: bei leichtatomigen Sekundärstrahlern hat die Elektronenstrahlung ein Maximum in der Primärrichtung und fällt mit zunehmendem Emissionswinkel rasch ab, wie man es erwarten muß, wenn man diese Elektronen als Rückstoßelektronen auffaßt. Bei schweratomigen lagert sich darüber eine schnellere Elektronenstrahlung, die sich erst oberhalb eines gewissen Emissionswinkels bemerkbar macht. Diese schnelleren β-Strahlen sind als Photoelektronen zu deuten. Ihr Verteilungsbereich ist nicht im Wiederspruch mit dem, was man nach dem theoretischen Ansatz von Bothe erwarten sollte. Es ist zu vermuten, daß bei sehr starker Filterung der primären γ-Strahlen diese Photoelektronen auch bei schweratomigen Strahlern verschwinden, denn Schwächungsmessungen an sehr harten γ-Strahlen deuten auf ein Verschwinden der Absorption gegenüber der Zerstreuung hin[1]). Es wurde auch versucht, diese Konsequenz zu verifizieren, doch reichten die zur Verfügung stehenden experimentellen Mittel nicht aus: das Präparat war zu schwach und die vorhandenen Vorrichtungen zur Abschirmung und Ausblendung der γ-Strahlen genügten nicht mehr.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und sein Interesse bei ihrer Ausführung bin ich Herrn Dr. W. Bothe zu herzlichem Dank verpflichtet.

Charlottenburg, im Juli 1926.

[1]) Vgl. Geiger und Scheels Handbuch d. Phys. Bd. XXIII, S. 425, 1926.



Erwiderung auf eine Veröffentlichung von Herrn Hj. Mellin.

Von **Hans Reichenbach** in Stuttgart.

(Eingegangen am 12. August 1926.)

1. Mathematik und Wirklichkeit. 2. Zeitfolge. 3. Gleichzeitigkeit. 4. Gleichförmigkeit.

Kürzlich hat Herr Hj. Mellin in einer längeren Untersuchung [1]) meine Axiomatik der Relativitätstheorie [2]) einer Kritik unterzogen. Die von Herrn Mellin gegen meine Axiomatik und damit gegen die Relativitätstheorie vorgebrachten Einwände scheinen mir ein allgemeineres Interesse zu verdienen, weil sie prinzipieller Natur sind und eine sonst oft nur unbewußt wirksame Auffassung klar formulieren, und ich möchte deshalb hier darauf antworten.

1. Die wesentlichste Differenz besteht in der Auffassung von dem Verhältnis der Geometrie als mathematischer Disziplin zur Wirklichkeit. Ich vertrete hier den Standpunkt (den man nicht sehr zutreffend konventionalistisch nennt), daß die geometrischen Axiome als mathematische Sätze überhaupt nichts über die Wirklichkeit besagen; dies tritt erst ein, wenn man physikalische Dinge aufzeigt, die man den Elementen der Geometrie zuordnet (Zuordnungsdefinition). Versteht man unter Punkten kleine Massenstücke, unter Geraden Lichtstrahlen und unter der Länge einer Strecke die durch Abtragen starrer Stäbe ermittelte Zahl, so wird der Satz, daß die Gerade die kürzeste ist, zu einer (empirisch prüfbaren) Aussage über die wirklichen Dinge. Unterläßt man aber eine derartige Zuordnungsdefinition, so besagt der genannte Satz überhaupt nichts über die Wirklichkeit.

Mellins Einwände gegen diesen Standpunkt beruhen auf der Betonung der sogenannten anschaulichen Notwendigkeit der geometrischen Axiome. Danach darf ein geometrisches Axiom nicht als willkürliche Festsetzung angesehen werden, sondern es existiert ein anschaulicher Zwang

---

[1]) Hj. Mellin, Kritik der Einsteinschen Theorie an der Hand von Reichenbachs Axiomatik der relativistischen Raum-Zeit-Lehre. Ann. Acad. Scientiarum Fennicae (A) **26**, Helsingfors 1926.

[2]) H. Reichenbach, Axiomatik der relativistischen Raum-Zeit-Lehre. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1924. Vgl. auch ZS. f. Phys. **34**, 32, 1925.



für die Anerkennung der Axiome. Es scheint mir nun, daß diese Auffassung — deren Berechtigung ich zwar bestreite — für das genannte Problem unwesentlich ist. Denn auch wenn man für die mathematische Wahrheit nicht die Logik als allein ausschlaggebend ansieht, sondern ein anschauliches Kriterium noch daneben verlangt, folgt daraus nichts über das Verhältnis der Axiome zur Wirklichkeit; diese Anschauung darf ja sicherlich nicht mit der Wahrnehmung verwechselt werden, sondern müßte als „reine Anschauung“ von der „empirischen Anschauung“ getrennt werden.

Darum kann der genannte Einwand nichts gegen die erkenntnistheoretische Notwendigkeit der Zuordnungsdefinitionen beweisen. Und daß diese dann willkürlich sind, liegt auf der Hand, denn die Zuordnung zwischen Elementen der Geometrie und wirklichen Dingen ist durch nichts vorgeschrieben. Darum gibt es auch kein Wahrheitskriterium für die Definition, wie es Mellin unter Benutzung der Wahrnehmung fordern möchte (S. 7). Erst ein auf Grund von Zuordnungsdefinitionen gebildeter physikalischer Satz ist wahr oder falsch. So wird der als Beispiel genannte Satz falsch, wenn man dem Begriff der Geraden nicht den Weg des Lichtstrahls zuordnet, sondern den Weg eines die Luft durchschneidenden Bumerangs; aber man kann nicht diese Zuordnung falsch nennen. Denn man kann auch diese Zuordnung festhalten und dafür die Metrik anders definieren, so daß die Gerade wieder die kürzeste wird. Es gibt an sich keinen Zwang zu der Zuordnung zwischen Begriffen und Dingen; erst wenn man verlangt, daß gewisse Sätze (z. B. die Axiome der euklidischen Geometrie, oder der nichteuklidischen) richtig sein sollen, und wenn man außerdem für einzelne Begriffe bereits wirkliche Dinge zugeordnet hat, entsteht eine Vorschrift für die weiteren Zuordnungen.

Dies liegt für die topologischen Grundbegriffe des Raumes auch nicht anders. Mellin nennt als Beispiel den Begriff „zwischen“, und er behauptet, daß nur die Anschauung entscheiden könne, welcher von drei Punkten A, B, C zwischen den anderen liegt (S. 8). Aber er vergißt, daß dies — selbst wenn man den anschaulichen Charakter des Begriffs zwischen zugibt, was ich bestreite — nichts für die Wirklichkeit bedeutet, es sei denn, daß man Anschauung und Wahrnehmung verwechselt. Wenn wir in der Wahrnehmung einen Punkt B zwischen A und C sehen, so folgt daraus noch nicht, daß B wirklich zwischen A und C liegt (man denke etwa an perspektivische Täuschungen); um aber diesen Entscheid auf andere Weise treffen zu können, bedürfen wir einer besonderen Angabe, was unter zwischen physikalisch verstanden werden soll, also einer Zuordnungs-

definition. In meiner Axiomatik ist diese Zuordnungsdefinition nicht speziell angegeben, sondern in die allgemeine Definition 11 eingeschlossen. Man könnte die spezielle Definition aber auf folgende Weise geben:

Definition *e*. Ein Punkt B liegt zwischen A und C, wenn der Erstsignalzug ABC zur gleichen Zeit in C eintrifft, wie das Erstsignal AC. (Abgekürzt: wenn $\overline{ABC} = \overline{AC}$.)

Damit diese Definition mit der rein mathematischen Bedeutung des Begriffs zwischen übereinstimmt, muß ihr der Erfahrungssatz hinzugefügt werden:

Axiom *G*. Gilt für zwei Punkte B_1 und B_2 sowohl $\overline{AB_1C} = \overline{AC}$ als auch $\overline{AB_2C} = \overline{AC}$, so gilt auch entweder $\overline{AB_2B_1} = \overline{AB_1}$ oder $\overline{B_1B_2C} = \overline{B_1C}$.

Diese Bestimmung des Begriffs zwischen führt dann unmittelbar zur Definition der Geraden als „Feld der Beziehung zwischen“:

Definition *f*. Die Gerade durch A und C ist die Menge derjenigen Punkte, die untereinander die Zwischenrelation erfüllen und A und C unter sich enthalten[1]).

Der Satz, daß die Gerade die kürzeste ist, wird dann auf Grund der anderen Axiome zu einem beweisbaren Satz. Gerade dieses Beispiel zeigt deutlich, daß unabhängig von allen rein mathematischen Definitionen besondere Zuordnungsdefinitionen notwendig sind, wenn man die geometrischen Begriffe auf die Wirklichkeit anwenden will; und zugleich zeigt es, daß diese Anwendbarkeit wieder besondere Eigenschaften der Wirklichkeit voraussetzt.

Da nun meine Axiomatik diesen Weg überall beschreitet, für die geometrischen Begriffe einschließlich der Zeit Zuordnungsdefinitionen gibt und ihre Anwendbarkeit in Axiomen formuliert, so verstehe ich nicht, wie man gegen dieses Verfahren den Einwand machen kann, daß es „die Wirklichkeit durch reines Denken konstruieren“ wolle (S. 4). Im Gegenteil wird die von mir konstruierte Geometrie gerade auf wirkliche Dinge und nicht auf reines Denken gestützt; denn eigens dazu sind ja die Zuordnungsdefinitionen da. Mellin scheint besonders die reale Bedeutung der Lichtgeometrie zu bezweifeln; aber es ist gleichgültig, ob man die Zuordnungsdefinitionen an das Licht oder an materielle Meßwerkzeuge anschließt, denn das Licht ist genau so gut ein reales Ding, wie ein Stück fester Materie. Die Lichtgeometrie ist gerade so eine Realgeometrie, wie die Körper-

[1]) Diese Definition der Geraden ist korrekter als die in meiner Axiomatik benutzte Definition 9.



geometrie. Und daß die zugrunde gelegten und von mir Axiome genannten Sätze Erfahrungssätze sind, ist in meiner Axiomatik deutlich ausgesprochen worden. Wenn Mellin sagt, meine „Betonung der Wahrnehmung als letztes Wahrheitskriterium der Physik verliert tatsächlich jede Bedeutung, da sie keinen Einfluß auf die Axiomatik ausüben darf" (S. 17). so kann dies nur auf einem Mißverständnis beruhen. Meine Axiome sind nicht „absichtlich konstruiert und so interpretiert, wie es die (Einsteinsche) Theorie erfordert" (S. 17), sondern sie sind gerade die noch nicht interpretierten Erfahrungsätze, die der Einsteinschen Theorie zugrunde liegen und unabhängig von ihr geprüft werden können. Ich erinnere etwa an solche Axiome, wie IV, 2 und VIII, die ja wörtlich durch Experimente geprüft wurden. Wenn ich die Axiome Stufen höherer Abstraktion genannt habe, so ist dies nur in demselben Sinne gemeint, wie es für jede sogenannte physikalische Tatsache gilt. Denn daß ein physikalischer Satz niemals direkt geprüft werden kann, sondern mit Hilfe eines Theorie voraussetzenden Verfahrens aus Wahrnehmungen erschlossen wird, ist doch wohl nicht zu bestreiten; auch in den sogenannten „direkt prüfbaren Sätzen" ist es im Grunde nicht anders, sondern der Gehalt an Theorie ist in den hier benutzten Schlüssen nur geringer. Aber dies enthebt die Wahrnehmung nicht ihrer Stellung als des letzten Wahrheitskriteriums.

Während die Erörterung der bisher genannten Einwände eine grundsätzliche Frage betrifft und darum an dieser Stelle nur skizziert, nicht weiter durchgeführt werden kann, sollen im folgenden noch einige spezielle Einwände behandelt werden, in denen Mellin meiner Axiomatik Widersprüche nachweisen will.

2. Zunächst hält Mellin meine Definition der Zeitfolge für widerspruchsvoll. Er meint, daß „der Begriff Signal als physikalischer Vorgang aufs deutlichste die Zeit und damit auch den Begriff früher–später voraussetzt" (S. 18), daß ich also nicht umgekehrt die Zeitfolge durch Beziehung auf Signale definieren dürfe. Dies ist jedoch ein offensichtlicher Irrtum. Meine Darstellung nennt ausdrücklich ein Verfahren, die Ordnung von Ursache und Wirkung ohne den Begriff der Zeitfolge zu erkennen, und definiert dann erst im Anschluß daran die Zeitfolge. Dieses Verfahren benutzt den Grundsatz, daß ein an einem Geschehen angebrachtes Kennzeichen sich nur in der einen Kausalrichtung ausbreitet; bringe ich an der „Ursache" ein Kennzeichen an, so ist es in der „Wirkung" wiederzufinden, bringe ich aber an der „Wirkung" ein Kennzeichen an, so tritt es in der „Ursache" nicht auf. Wenn ich zur Verdeutlichung eine andere

Terminologie benutzen darf, als in meiner Axiomatik, so lautet dieser Gedanke:

Seien Q_1 und Q_2 zwei Ereignisse, von denen es bekannt ist, daß zwischen ihnen eine Kausalrelation besteht, aber noch nicht bekannt, in welcher Richtung. Ich bringe nun, indem ich wiederholte Versuche anstelle, erst an dem einen, dann an dem anderen ein Kennzeichen an und nenne das mit dem Kennzeichen versehene Ereignis Q'. Schreiben wir nun die Kausalrelation vorerst mit dem Doppelpfeil, um die vorläufige Unbestimmtheit der Richtung anzudeuten, so können wir das Resultat unserer Beobachtungen in der Form schreiben:

$$\text{Wir können herstellen: } \begin{cases} Q_1 \longleftrightarrow Q_2, \\ Q_1' \longleftrightarrow Q_2', \\ Q_1 \longleftrightarrow Q_2', \end{cases} \text{ dagegen nicht: } Q_1' \longleftrightarrow Q_2.$$

In diesen Beziehungen treten Q_1 und Q_2 unsymmetrisch auf, und sie definieren daher eine Richtung der Beziehung, so daß wir den einfachen Pfeil schreiben können:

$$Q_1 \rightarrow Q_2.$$

In Worten: Wir nennen das in der allein stehenden Beziehung ohne Strich auftretende Ereignis die Wirkung und zugleich das zeitlich spätere Ereignis.

Hiermit ist wohl hinreichend deutlich gemacht[1]), daß das Zeitbewußtsein für die Beurteilung der Ordnung von Q_1 und Q_2 nicht erforderlich ist, wie Mellin glaubt (S. 20), und daß meine Definition der Zeitfolge kein logischer Zirkel ist.

3. Ein weiterer spezieller Einwand Mellins richtet sich gegen meine Definition der Gleichzeitigkeit. Er wirft mir auch hier einen logischen Zirkel vor und behauptet, daß mein auf S. 26 gegebener Beweis des Satzes 6 die absolute Gleichzeitigkeit voraussetzt, weil darin der Ausdruck vorkommt: „wir stellen alle Uhren von einer Zentraluhr aus". Er übersieht jedoch, daß diese Einstellung allein durch Definition 2 definiert wird, innerhalb der Grenzen dieser Definition willkürlich ist und keiner weiteren Voraussetzung bedarf, in der so etwas wie eine absolute Zeit vorkommt. Auch hier liegt also kein logischer Zirkel vor.

---

[1]) Mellin hält es (S. 19—20) für einen weiteren Fehler meiner in der Axiomatik gegebenen Darstellung, daß ich $S(P)$ (in der dortigen Terminologie) ein Ereignis nenne. Jedoch habe ich in Axiom I, 3 ausdrücklich die Möglichkeit postuliert, von jedem Zeitpunkt als einem Ereignis reden zu können, auch wenn nicht gerade Koinzidenz mit einem Lichtsignal eintritt.



An späterer Stelle gibt Mellin ein Verfahren zur „Erkenntnis" der absoluten Gleichzeitigkeit. Seien AB und $A'B'$ zwei Lineale derselben Ruhlänge, die aneinander entlanggleiten, dann können wir nach Mellin „durch beliebig viele Versuche sowohl visuell wie haptisch konstatieren, daß, sobald A und A' koinzidieren, auch B und B' in demselben Augenblick oder gleichzeitig koinzidieren" (S. 36). Hier liegt ein entscheidender Irrtum vor. Es gibt keinen einzigen Versuch, durch den wir dies konstatieren können. Die sogenannte direkte Wahrnehmung kann uns hier nur wegen ihrer Ungenauigkeit etwas vortäuschen, denn sie vernachlässigt die Wirkungskette, die von den Koinzidenzen bis in unser Sinnesorgan läuft; die Willkürlichkeit der relativistischen Gleichzeitigkeit liegt ja gerade nur innerhalb eines Zeitintervalls von dieser Größenordnung. Jede exakte Messung aber müßte die Kenntnis der Gleichzeitigkeit in den entfernten Punkten voraussetzen. Auch hier handelt es sich offenbar nur um eine Definition der Gleichzeitigkeit; und zwar eine solche, die, wenn die Axiome der Relativitätstheorie richtig sind, nicht eindeutig ist, d. h. für verschiedene Geschwindigkeiten des bewegten Lineals nicht zu derselben Gleichzeitigkeit führt. Übrigens habe ich diese von Mellin gegebene Definition der Gleichzeitigkeit bereits auf S. 100 meiner Axiomatik behandelt und als unbrauchbar abgelehnt; sie wurde schon von K. Grunsky aufgestellt.

4. Es gibt seltsamerweise in der Mellinschen Darstellung einen Punkt, in dem er die Notwendigkeit einer Zuordnungsdefinition anerkennt, freilich ohne dies zu bemerken. Er bestreitet nämlich die Existenz einer absoluten Gleichförmigkeit der Zeit und sagt: „keine Bewegung ist an und für sich gleichförmig, sondern nur im Vergleich mit einer anderen ist sie entweder gleichförmig oder ungleichförmig" (S. 40). Genau dies ist nun die Lehre der Relativitätstheorie, wenn sie Zuordnungsdefinitionen konstruiert. Ihr Grundsatz würde, auf die Gleichförmigkeit angewandt, lauten: da es keine absolute Gleichförmigkeit gibt, so nehmen wir eine Bewegung willkürlich als gleichförmig an und setzen damit ein Maß des Zeitverlaufs, einen Vergleich aufeinanderfolgender Zeitstrecken. Wir tun dies, weil wir ein Maß brauchen, gerade so, wie wir eine Temperaturskale festsetzen; wir behaupten damit aber nicht, daß die durch Definition gewählte Bewegung nun „wahrhaft gleichförmig" sei, sondern wir erklären ja ausdrücklich jede Wahl als gleichberechtigt. Die Aussage, daß für einen Begriff eine Zuordnungsdefinition nötig ist, ist deshalb vollständig äquivalent der Aussage, daß ein physikalisches Objekt nur in bezug auf ein anderes physikalisches Objekt gemessen werden kann, nicht in bezug auf irgend ein an sich existierendes Maß.

Die Lehre von der Zuordnungsdefinition richtet also keineswegs eine „babylonische Verwirrung“ an, sondern stellt im Gegenteil strengste Ordnung her, indem sie überall die Stellen aufweist, an denen die physikalischen Aussagen nur einen Sinn als Beziehung zwischen zwei oder mehreren physikalischen Objekten haben. Auch irrt Mellin, wenn er glaubt, daß der Gleichförmigkeitsbegriff von der Relativitätstheorie „ohne Prüfung akzeptiert“ (S. 41) wird; im Gegenteil wird von mir in Definition 12 die Gleichförmigkeit gerade so durch eine Zuordnungsdefinition festgesetzt, wie die anderen metrischen Bestimmungen.

5. Mit der vorangehenden Erwiderung dürften die wesentlichsten Einwände Herrn Mellins widerlegt sein, so daß ein Eingehen auf Einzelheiten daneben nicht mehr nötig erscheint.

Zur Theorie der Rotationspolarisation.

Bemerkung zu einer Arbeit des Herrn Bursian und der Frau Timorew.

Von **Richard Gans** in Königsberg.

(Eingegangen am 21. August 1926.)

Herr Bursian und Frau Timorew[1]) leiteten kürzlich aus der Bornschen Theorie[2]) der Drehung der Polarisationsebene in optisch aktiven Substanzen eine Formel für die Abhängigkeit des Drehwinkels von der Konzentration ab, indem sie darauf hinwiesen, daß die unter dem Einfluß des Lichtes schwingenden elektrisch geladenen Teilchen nicht nur zu elektrischen, sondern auch zu magnetischen Momenten Anlaß geben.

Es scheint den Verfassern entgangen zu sein, daß ich kürzlich im Anhang zu einer von mir mitgeteilten Arbeit des Herrn Loedel Palumbo[3]) die gleichen Formeln auf Grund der gleichen Überlegungen veröffentlicht habe.

Meine Gleichungen (31) des Anhangs zusammen mit Gleichung (12) des Textes sind identisch mit ihren Gleichungen (31) und (32).

Königsberg, II. Physikalisches Institut, 20. August 1926.

---

[1]) V. Bursian und Frau A. Timorew, ZS. f. Phys. **38**, 475, 1926.
[2]) M. Born, Ann. d. Phys. (4) **55**, 177, 1918.
[3]) E. Loedel Palumbo, ebenda (4) **79**, 533, 1926.

Multipletts im Spektrum des ionisierten Vanadiums. II[1]).

Von **W. F. Meggers** in Washington, D. C.

(Eingegangen am 17. Juli 1926.)

Weitere Terme in den Quintett- und Triplettsystemen werden mitgeteilt. Der Grundterm des V^+ ist nicht, wie in der ersten Arbeit behauptet wurde, ein ^5F-, sondern ein ^5D-Term. Eine allgemeine Diskussion der empirisch gefundenen raies ultimes der Spektren und ihrer Einordnung ins Niveauschema wird gegeben.

1. Einleitung. Vor ungefähr einem Jahre hat der Verfasser in einer Arbeit über das Funkenspektrum des Vanadiums[2]) mehrere wichtige tiefere Terme des Triplett- und Quintettsystems angegeben. Die stärksten Linien, unter ihnen die sogenannten „raies ultimes“ des Spektrums, hatten, wie sich zeigte, zum Endniveau einen ^5F-Term, der infolgedessen auch als Normalzustand des V^+ angesehen wurde. Verschiedene Überlegungen, in Verbindung mit der neuen Theorie[3]) der Spektralterme und ihrer Elektronenkonfigurationen, über die Herr Laporte noch berichten wird[4]), führten zu dem Schlusse, daß unter den tieferen Termen auch ein ^5D-Term vorhanden sein müsse, besonders, als im analogen Funkenspektrum des Niobiums[5]) ein solcher ^5D-Term sich sogar als der tiefste erwies. Tatsächlich hat sich diese Erwartung bestätigt; und wie im folgenden gezeigt werden soll, entspricht der fragliche ^5D-Term sogar dem Normalzustand des V^+.

2. Die Multipletts. Dasselbe experimentelle Material, das wir in der früheren Arbeit beschrieben haben, wurde auch bei der Ausdehnung der Analyse des V II benutzt; auch die im folgenden gebrauchte Bezeichnungsweise ist die gleiche wie in der ersten Mitteilung. Da zuerst noch angenommen wurde, der ^5F-Term sei der tiefste des Spektrums und der ^5D-Term werde wohl im Niveauschema etwas höher gelegen sein, wurde für eine lange Zeit in der unrechten Gegend im Spektrum nach Kombinationen dieses hypothetischen ^5D-Terms mit schon bekannten höheren Termen gesucht. Nach der Entdeckung des ^5D-Terms im Nb II wurde aber die Probe auf eine Gruppe starker unklassifizierter Vanadiumfunkenlinien bei 2700 Å angewandt, die sich auch tatsächlich als Kombination $^5\overline{D} - a\,^5D$ herausstellte (Multiplett Nr. 35). Damit war die Existenz des

[1]) Published by permission of the Director of the Bureau of Standards of the U. S. Department of Commerce.

[2]) W. F. Meggers, ZS. f. Phys. **33**, 509, 1925.

[3]) F. Hund, ebenda, S. 345.

[4]) Vgl. die folgende Arbeit.

[5]) W. F. Meggers und C. C. Kiess, Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 432, 1926.

zum Nb II analogen $^5\overline{D}$-Terms auch in V II bewiesen. In Nb II ist die Differenz $^5F_1 - {}^5D_0 = 2357{,}0\,\mathrm{cm}^{-1}$, während sie sich im V II zu $2604{,}7\,\mathrm{cm}^{-1}$ herausstellt. Die Aufspaltungen dieses ^5D-Terms: 130,46, 102,10, 70,64, 36,10, stehen im Verhältnis 4,00 : 3,14 : 2,16 : 1,11, in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung 4 : 3 : 2 : 1.

Dieser neue Term kombiniert auch mit dem hochliegenden ^5P in einer Gruppe starker Linien bei 2100 Å (Multiplett Nr. 34) und außerdem mit dem fragmentarischen $^5\overline{F}$-Term, der schon früher angegeben wurde. Wiederum fühlt man sich versucht, den Term $a\,^3D$ als die übrigen fehlenden Niveaus des $^5\overline{F}$-Terms anzusehen, wie es von Meggers, Kiess und Walters[1]) in ihrer ersten Arbeit über die Funkenspektren der vierten Perioden angegeben wurde. Die relativen Intensitäten in Multiplett Nr. 38 scheinen diese Auffassung zu begünstigen, doch sind in anderen in der früheren Arbeit erwähnten Fällen die Intensitäten im Widerspruch hiermit und im Einklang mit der dort gegebenen Deutung. Auch die Zeemaneffekte sprechen für die Annahme eines ^3D-Terms, so daß augenblicklich nur zwei Niveaus von $^5\overline{F}$, nämlich die mit $j = 5$ und 4, bekannt sind.

Eine weitere Kombination des neuen tiefliegenden ^5D-Terms führte zur Auffindung eines neuen hohen ungestrichenen ^5D-Terms (Nr. 37). Dieser hochliegende Term $b\,^5D$ kombiniert natürlich auch mit den früher gefundenen ^5P und ^5F (Nr. 40 und 41).

Auch das Triplettsystem ist durch einige Terme bereichert worden, so z. B. durch einen ^3H-Term, der mit dem schon in der ersten Arbeit[2]) angegebenen hochliegenden $^3\overline{H}$-Term kombiniert (Nr. 42). Der metastabile ^3H-Term führte seinerseits wiederum zur Entdeckung zweier höherer ^3I-Terme ($l = 6$), wie Nr. 43 und 44 zeigen. Ferner wurde nach ^3D- und weiteren ^3P- und ^3F-Termen, die auf Grund theoretischer Überlegungen vorhanden sein sollten, unter der metastabilen Gruppe gesucht. Einige von diesen fanden sich tatsächlich mit Hilfe der verfügbaren Daten über den Zeemaneffekt; doch konnten die so erhaltenen Terme noch nicht in das Niveauschema eingeordnet werden.

3. Das Niveauschema. Nach Auffinden des neuen Grundterms $^5\overline{D}$ müssen alle relativen Termwerte, die in der früheren Arbeit angegeben wurden, korrigiert werden. Wie schon erwähnt, liegt $^5\overline{D}$ $2604{,}70\,\mathrm{cm}^{-1}$ unterhalb ^5F, so daß alle früher angegebenen Termwerte

[1]) W. F. Meggers, C. C. Kiess und F. M. Walters jr., Journ. Opt. Soc. Amer. 9, 355, 1924.

[2]) W. F. Meggers, ZS. f. Phys. 33, 518, 1925.

	$^5\overline{D}_4$	130,46	$^5\overline{D}_3$	102,10	$^5\overline{D}_2$	70,64	$^5\overline{D}_1$	36,06	$^5\overline{D}_0$	
$^5P_3$	2 140,098 (50) 46 712,04		2 134,139 (50—) 46 842,46		2 129,482 (20) 46 944,89					Nr. 34
171,99										
$^5P_2$			2 142,006 (40) 46 670,44		2 137,321 (35) 46 772,74		2 134,139 (50—) 46 842,46			
125,48										
$^5P_1$					2 143,068 (30) 46 647,32		2 139,826 (30) 46 717,98		2 138,175 (25) 46 754,06	
$^5D_4$	2 687,993 (35, E) 37 191,44		2 678,597 (25, E) 37 321,90							Nr. 35
10,50										
$^5D_3$	2 688,759 (20, E) 37 180,84		2 679,354 (25, E) 37 311,33		2 672,036 (20, E) 37 413,54					
151,50										
$^5D_2$			2 690,276 (25, E) 37 160,00		2 682,908 (20, E) 37 261,93		2 677,830 (25, E) 37 332,60			
109,60										
$^5D_1$					2 690,828 (25, E) 37 152,26		2 685,723 (2) 37 222,87		2 683,119 (20, E) 37 259,00	
58,00										
$^5D_0$							2 689,918 (20, E) 37 164,83			
$^5\overline{F}_5$	2 700,964 (20, V E) 37 013,12									Nr. 36
201,94										
$^5\overline{F}_4$	2 715,693 (10 d? V E) 36 812,12		2 706,190 (20, VE) 36 941,38							

	$^5\bar{D}_4$	130,46	$^5\bar{D}_3$	102,10	$^5\bar{D}_2$	70,64	$^5\bar{D}_1$	36,06	$^5\bar{D}_0$	
$^5D_4$	2 123,84 (25) 47 080,7		2 117,47 (8) 47 211,2							Nr. 37
238,9										
$^5D_3$	— (?) 46 841,8		2 128,24 (6) 46 972,3		2 123,63 (4) 47 074,2					
441,3										
$^5D_2$			2 148,45 (15) 46 530,5		2 143,73 (4) 46 632,9		— 46 703,2			
49,6										
$^5D_1$					2 146,01 (15) 46 583,4		2 142,76 (2) 46 655,6		— 46 690,1	
104,2										
$^5D_0$							2 147,48 (30 d) 46 551,5			
$a\,^3D_3$	— 36 579,6		2 723,246 (2, V E) 36 710,05		2 715,693 (15, V E) 36 812,12					Nr. 38
245,68										
$a\,^3D_2$			2 741,56 (1) 36 464,8		2 733,93 (2) 36 566,5		2 728,669 (10, V E) 36 637,09			
184,22										
$a\,^3D_1$					— 36 382,3		2 742,44 (3) 36 453,1		2 739,727 (5, V E) 36 489,21	
$b\,^3D_3$	2 711,761 (5, V E) 36 865,46		2 702,211 (15, V E) 36 995,79		2 694,72 (2?) 37 098,6					Nr. 39
163,87										
$b\,^3D_2$			2 714,233 (4) 36 831,92		2 706,724 (8, V E) 36 934,10		2 701,560 (1, V) 37 004,69			
86,50										
$b\,^3D_1$					2 713,078 (3, V E) 36 847,61		2 707,893 (5, V E) 36 918,16		2 705,252 (2, V E) 36 954,20	

$^5F_4$ … 36 812,12

	$^5P_3$	147,03	$^5P_2$	83,00	$^5P_1$	
$b\,^5D_4$	2 968,386 (30, V E) 33 678,54					Nr. 40
238,9						
$b\,^5D_3$	2 989,598 (10, V E) 33 439,59		2 976,527 (20, IV E) 33 586,43			
441,2						
$b\,^5D_2$	3 029,57 (3) 32 998,4		3 016,09 (9 d ?) 33 145,8		3 008,617 (15, V E) 33 228,21	
49,5						
$b\,^5D_1$			3 020,62 (2) 33 096,2		3 013,109 (10, V E) 33 178,68	
104,2						
$b\,^5D_0$					3 022,60 (5) 33 074,5	

	$^5F_5$	194,50	$^5F_4$	159,46	$^5F_3$	121,74	$^5F_2$	82,17	$^5F_1$	
$b\,^5D_4$	2 258,83 (12) 44 257,0		— (?) 44 451,7		— 44 611,2					Nr. 41
238,9										
$b\,^5D_3$			2 261,11 (7) 44 212,4		2 252,98 (4) 44 371,9		— 44 494,0			
441,2										
$b\,^5D_2$					2 275,62 (4) 43 930,6		2 269,33 (2) 44 052,2		— 44 134,8	
49,5										
$b\,^5D_1$							2 271,88 (4) 44 002,8		2 267,64 (3) 44 085,1	
104,2										
$b\,^5D_0$									2 273,0 (10) 43 981,0	

	$^3H_6$	83,10	$^3H_5$	37,95	$^3H_4$	
$^3\overline{H}_6$	3 669,422 (12, V E) 27 244,53		3 658,26 (1) 27 327,6			Nr. 42
310,70						
$^3\overline{H}_5$	3 711,76 (1) 26 933,8		3 700,340 (8, V E) 27 016,88		3 695,22 (1 + a) 27 054,3	
240,75						
$^3\overline{H}_4$			3 733,63 (1) 26 776,0		3 728,34 (6, V E) 26 814,0	
$a\,^3I_7$	3 134,936 (35, E) 31 889,37					Nr. 43
99,40						
$a\,^3I_6$	3 144,71 (4) 31 790,2		3 136,521 (30, E) 31 873,27			
70,59						
$a\,^3I_5$	— 31 719,4		3 143,50 (4) 31 802,5		3 139,746 (25, E) 31 840,57	

	$^3H_6$	83,10	$^3H_5$	37,95	$^3H_4$	
$b\,^3I_7$	3 033,449 (20, E) 32 956,22					Nr. 44
242,69						
$b\,^3I_6$	3 055,93 (2) 32 713,8		3 048,216 (20, E) 32 796,56			
198,81						
$b\,^3I_5$	— (?) 32 514,7		3 066,81 (2) 32 597,8		3 063,248 (20, E) 32 635,65	
$^5G_5$	— (? + a) 19 249,6		— 19 332,7		— 19 370,6	Nr. 45
209,12						
$^5G_4$			5 227,68 (3) 19 123,6		— 19 161,4	
169,65						
$^5G_3$					5 263,98 (2) 18 991,8	

um diesen Betrag vermehrt werden müssen. In der folgenden Tabelle ist dies ausgeführt, und außerdem sind die Termwerte der fünf neu gefundenen Terme hinzugefügt.

Man hat bekanntlich die Terme in zwei Gruppen eingeteilt, die „gestrichenen“ und „ungestrichenen“, so daß der tiefste Term eines Niveauschemas stets ungestrichen wurde. Folgen wir hier diesem Gebrauche, so müßten wir alle in der früheren Arbeit ungestrichen genannten Terme jetzt zu den gestrichenen rechnen und vice versa. Da indessen diese Unterscheidung nach neueren theoretischen Gesichtspunkten doch nicht dem wahren Sachverhalt entspricht und hier nur der Einfachheit halber und in Ermangelung einer besseren Bezeichnungsweise beibehalten werden möge, so bezeichnen wir hier den Grundterm des V^+ mit $^5\overline{D}$.

Einige Bemerkungen über die raies ultimes der Spektren, die von de Gramont studiert wurden, mögen hier Platz finden. In den letzten Jahren hat sich durch die erfolgreiche Analyse vieler Spektren herausgestellt, daß diese spektralanalytisch empfindlichen Linien den tiefsten Term des Spektrums zum Endzustand haben[1]). Ferner zeigte sich, daß sie stets Kombinationen zwischen Termen von möglichst hohen l- und j-Werten entsprechen. Für ausscheinende Ausnahmen von diesen Regeln ließen sich nur mehr oder weniger gezwungene Erklärungen geben[2]). Jetzt ist eine genügende Anzahl von Beispielen verfügbar, um als Basis für eine

[1]) O. Laporte und W. F. Meggers, Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 459, 1925.
[2]) W. F. Meggers und C. C. Kiess, ebenda **12**, 443, 1926.

Bezeichnung	Termgröße	Aufspaltungen	Kombinierende Terme
$^5\overline{D}_0$	00,00	36,06	$^5\overline{P}$, $a\,^5D$, $b\,^5D$, $a\,^3D$. $b\,^3D$, $^5\overline{F}$
$^5\overline{D}_1$	36,06	70,64	
$^5\overline{D}_2$	106,70	102,10	
$^5\overline{D}_3$	208,80	130,46	
$^5\overline{D}_4$	339,26		
$^5F_1$	2 604,70	82,17	$a\,^5D$, $b\,^5D$, $^5\overline{F}$, ^5G, $a\,^5D$. $b\,^3D$
$^5F_2$	2 686,87	121,74	
$^5F_3$	2 808,61	159,46	
$^5F_4$	2 986,07	194,50	
$^5F_5$	3 162,57		
$a\,^3F_2$	8 639,82	201,70	$a\,^3D$, $b\,^3D$, $^3\overline{F}$, ^3G, $a\,^5D$, $^5\overline{F}$, ^5G
$a\,^3F_3$	8 841,52	255,82	
$a\,^3F_4$	9 097,34		
$^3P_0$	11 295,00	219,40	^3S, $^3\overline{P}$, $a\,^3D$, $b\,^3D$, $a\,^5D$, $b\,^5D$
$^3P_1$	11 514,40	393,50	
$^3P_2$	11 907,90		
$b\,^3F_2$	13 490,33	51,82	$a\,^3D$, $b\,^3D$, $^3\overline{F}$, ^3G
$^5P_1$	13 511,20	83,00	^5S, $^5\overline{P}$, $a\,^5D$, $b\,^5D$, $a\,^3D$, $b\,^3D$
$b\,^3F_3$	13 542,15	66,24	
$^5P_2$	13 594,20	147,04	
$b\,^3F_4$	13 608,39		
$^5P_3$	13 741,23		
$a\,^3\overline{G}_3$	14 461,26	94,26	$^3\overline{F}$, ^3G, $^3\overline{H}$
$a\,^3\overline{G}_4$	14 555,52	99,56	
$a\,^3\overline{G}_5$	14 655,08		
$b\,^3\overline{G}_3$	16 340,56	80,40	
$b\,^3\overline{G}_4$	16 420,96	111,33	
$b\,^3\overline{G}_5$	16 532,29		
$^3H_4$	20 241,75	37,95	^3G, $^3\overline{H}$, $a\,^3I$, $b\,^3I$
$^3H_5$	20 279,70	83,10	
$^3H_6$	20 362,80		
$^5G_2$	34 592,53	152,98	^5F, $a\,^3F$
$^5G_3$	34 745,51	200,82	
$^5G_4$	34 946,33	246,55	
$^5G_5$	35 192,88	290,47	
$^5G_6$	35 483,35		
$a\,^3D_1$	36 488,94	184,22	^3P, $a\,^3F$, $b\,^3F$, $^5\overline{D}$
$a\,^3D_2$	36 673,16	245,68	
$a\,^3D_3$	36 918,84		

Bezeichnung	Termgröße	Aufspaltungen			Kombinierende Terme
$b\,^3D_1$	36 954,20				^3P, $a\,^3F$, $b\,^3F$, $^5\overline{D}$
$b\,^3D_2$	37 040,70	86,50			
$^5\overline{F}_4$	37 150,42				$^5\overline{D}$, ^5F, $a\,^3F$
$a\,^5D_0$	37 201,04	163,87			^5P, $^5\overline{D}$, ^5F, ^3P, $a\,^3F$
$b\,^3D_3$	37 204,57		201,94	58,00	
$a\,^5D_1$	37 259,04				
$^5\overline{F}_5$	37 352,36			109,60	
$a\,^5D_2$	37 368,64			151,50	
$a\,^5D_3$	37 520,14			10,50	
$a\,^5D_4$	37 530,64				
$^3G_3$	37 233,60	169,65			$a\,^3F$, $b\,^3F$, $a\,^3\overline{G}$, $b\,^3\overline{G}$, ^3H
$^3G_4$	37 403,25	209,12			
$^3G_5$	39 612,37				
$^3\overline{F}_2$	40 001,19	193,80			$a\,^3F$, $b\,^3F$, $a\,^3\overline{G}$, $b\,^3\overline{G}$
$^3\overline{F}_3$	40 194,99	234,56			
$^3F_4$	40 429,55				
$^3\overline{P}_1$	45 738,5	384,3			^3P
$^3\overline{P}_1$	46 122,8				
$b\,^5D_0$	46 585,7	104,2			^5P, ^5D, ^5F
$b\,^5D_1$	46 689,88	49,6			
$b\,^5D_2$	46 739,5				
$^5\overline{P}_1$	46 753,98		125,48		^5P, $^5\overline{D}$
$^5\overline{P}_2$	46 879,46	441,3	171,99		
$^5\overline{P}_3$	47 051,45				
$^3\overline{H}_4$	47 055,83		240,75		^3H
$b\,^5D_3$	47 180,82	238,95			
$^3\overline{H}_5$	47 296,58		310,70		
$b\,^5D_4$	47 419,77				
$^3\overline{H}_6$	47 607,28				
$^5S_2$	49 731,0				^5P
$a\,^3I_5$	52 082,38	70,59			^3H
$a\,^3I_6$	52 152,97	99,40			
$a\,^3I_7$	52 252,37				
$b\,^3I_5$	52 877,45	198,81			^3H
$b\,^3I_6$	53 076,26	242,69			
$b\,^3I_7$	53 318,95				
$^3S_1$	58 460,9				^3P

Diskussion dienen zu können, von der aus allgemeine Schlüsse gezogen werden können.

Im neutralen Ti und Zr entspricht der Normalzustand einem ^3F-Term, der ungefähr 5000 cm^{-1} tiefer als ^5F liegt. Der empirische Befund ist, daß die Linien $^3F_4 — {}^3G_5$ und $^5F_5 — {}^5G_6$ praktisch dieselbe spektrochemische Empfindlichkeit zeigen. In V I ist die Linie $^4F_5 — {}^4G_6$ bedeutend empfindlicher als $^6D_5 — {}^6F_6$, obgleich dies $^6D_5$-Niveau nur 2000 cm^{-1} höher liegt als $^4F_5$.

Aber sowohl in V II als auch in Nb II stellen die Linien $^5F — {}^5G$ zweifelsohne die raies ultimes vor und sind empfindlicher als irgend eine Linie, die den Grundterm $^5\overline{D}$ zum Endniveau hat, obwohl ^5F rund 2500 cm^{-1} höher liegt als $^5\overline{D}$. Noch ausgesprochener ist diese Anomalie im Funkenspektrum des Cr und im Bogenspektrum des Pd. Im ersteren Spektrum liegt nach Kiess und Laporte[1]) der Grundterm ^6S 12000 cm^{-1} tiefer als ^6D, doch scheint nichtsdestoweniger die Linie $^6D_5 — {}^6F_5$ empfindlicher zu sein als $^6S_3 — {}^6P_4$, obwohl es kaum berechtigt ist, die spektrochemische Empfindlichkeit oder Intensität von Linien in so gänzlich verschiedenen Spektralgegenden ohne quantitative Messungen zu vergleichen. Auch in Pd I scheint die Linie $^3D_3 — {}^3F_4$ viel stärker und empfindlicher zu sein als $^1S_0 — {}^1P_1$, obgleich $^1S_0$ im Niveauschema 7000 cm^{-1} unterhalb $^3D_3$ liegt.

Es sieht so aus, als ob raies ultimes in auf normale Weise angeregten Spektren einfach die stärksten Linien sind, und die Faktoren, welche diese charakterisieren, sind Quantenzahlen (r, l, j) und relative Termgröße. Nehmen wir den gleichen l-Wert in den verschiedenen Systemen an, so können wir sagen, daß eine Differenz von einer Einheit in der inneren Quantenzahl j ungefähr 5000 cm^{-1} im Energiediagramm entspricht, wie die Beispiele Ti I und Zr I zeigen. In den oben erwähnten Quartett- und Sextettgruppen des V I haben wir die gleichen j-Werte, und folglich gibt die empfindlichste Linie dem etwas tiefer liegenden Quartett-F-Niveau den Vorzug. In Pd I ist eine Differenz von drei Einheiten in j zwischen den fraglichen Linien genügend, um die Differenz in der Termgröße wirkungslos zu machen; somit haben hier die raies ultimes nicht den Grundterm, sondern einen metastabilen Term zum Endzustand. Man ersieht aus diesen Beispielen, daß Rückschlüsse von den empirisch bekannten raies ultimes auf den Grundterm eines Spektrums nur mit äußerster Vorsicht gemacht werden können.

---

[1]) C. C. Kiess und O. Laporte, Science **63**, 234, 1926.

Über die Grundterme der Spektren der ersten und zweiten großen Periode[1]).

Von **Otto Laporte** in Washington, D. C.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1926.)

Als Verschärfung einer von Kiess und Laporte gegebenen Regel wird eine empirische Gesetzmäßigkeit angegeben, die es gestattet, die tieferen Terme der Funkenspektren und ihren gegenseitigen Abstand aus den Bogenspektren vorauszusagen und umgekehrt. Die Regel umfaßt auch solche Sonderfälle, wie das von W. F. Meggers in der vorhergehenden Arbeit behandelte Vanadium.

Vor ungefähr einem Jahre hat F. Hund[2]) erstmalig die Grundterme der Spektren der ersten großen Periode quantentheoretisch gedeutet. Das von ihm gefundene Resultat kann folgendermaßen kurz zusammengefaßt werden: Der Grundterm eines Spektrums, das von einem Atom mit z Leuchtelektronen emittiert wird, ist vom Typus $(d^{z-2}s^2)$, der Grundterm des ersten Funkenspektrums vom Typus $(d^{z-2}s)$[3]). Das damalig bekannte Material über die Bogen- und Funkenspektren schien mit diesem Ergebnis in Einklang zu sein — mit Ausnahme der Grundterme der Bogenspektren von Cr und Cu. Wie Hund selbst zeigte, sind Cr und Cu normalerweise schon im Zustand $(d^{z-1}s)$, der doch sonst für die einfach ionisierten Atome typisch ist. Ihre Grundterme ^7S bzw. ^2S werden durch die Konfigurationen (d^5s) bzw. $(d^{10}s)$ repräsentiert. Das weitere Studium der Spektren dieser beiden nicht der Regel folgenden Elemente schien deshalb von Interesse zu sein.

Wie nun vor kurzem C. C. Kiess und der Verfasser[4]) zeigten, führt die Untersuchung des Cr-Bogenspektrums zwangsläufig zu dem Ergebnis, daß der Grundterm des Cr-Ions, gegen den die bekannten von Gieseler, Kiess und Catalán gefundenen Termserien $n\,^7S$, $n\,^5S$ und $n\,^7D$ konvergieren, nicht — wie Hund meinte — $^6D\,(d^4s)$ sein könne, sondern ein einfacher Term, nämlich $^6S\,(d^5)$. Dies bestätigte sich, als sich herausstellte, daß der schon bekannte Funkenterm $^6D\,(d^4s)$ die Grenze einer

[1]) Published by permission of the Director of the Bureau of Standards.

[2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925.

[3]) Wegen der Bezeichnung vgl. die Arbeit des Verfassers, Journ. Opt. Soc. **12**, 1, 1926.

[4]) C. C. Kiess und O. Laporte, Science **63**, 234, 1926.

Serie von ^5D-Termen war; mit anderen Worten, die durch Extrapolation erhaltene Differenz von Seriengrenzen stimmte mit einer Termdifferenz im Funkenspektrum des Cr überein:

$$\infty\, {}^7S\,(d^5\, s) - \infty\, {}^5D\,(d^4\, s^2) = {}^6S\,(d^5) - {}^6D\,(d^4\, s) = 12\,200\ \text{cm}^{-1}.$$

Durch diese Kombinationsrelation, die sehr an die von Wentzel[1]) für die gestrichenen Terme des Ca gefundene erinnert, war der Nachweis erbracht, daß ^6S der tiefste Term des Cr II ist, und daß Cr^+ normalerweise überhaupt keine 4_1-Elektronen enthält.

Wenn also auch Cr insofern eine Ausnahme vom einfachen Hundschen Schema bietet, als es im neutralen Zustand nur ein s-Elektron enthält, so verhält es sich doch darin wie die anderen Atome, daß der Übergang vom Bogen- zum Funkenspektrum dem Verlust eines s-Elektrons entspricht.

Betrachten wir als typischen Repräsentanten der regelmäßigen Elemente das Eisen, in dessen Bogen- und Funkenspektrum der Verfasser[2]) kürzlich die Verbindung durch vier Kombinationsrelationen von obiger Art hergestellt hat. Der tiefste Term ist, wie Hund zuerst fand, vom Typus $(d^{z-2}\, s^2)$, nämlich $^5D\,(d^6\, s^2)$, der des Funkenspektrums $^6D\,(d^6\, s)$. Aber auch Terme vom Typus $(d^{z-1}\, s)$ sind vorhanden, ihr wichtigster ist $^5F\,(d^7\, s)$, der das erste Glied einer Serie bildet, die gegen $^4F\,(d^7)$ läuft.

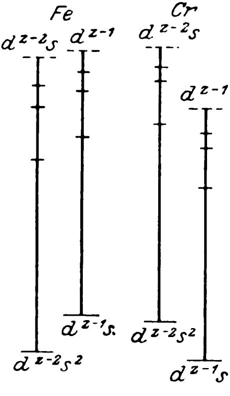


Fig. 1a. Fig. 1b.

Diese Verhältnisse in Fe I und Fe II sind in Fig. 1a illustriert. Man erkennt die Serien $n\,{}^5D\,(d^6\, s^2)$ und $n\,{}^5F\,(d^7 s)$, die gegen $^6D\,(d^6\, s)$ bzw. $^4F\,(d^7)$ laufen. Daneben sind in Fig. 1b die für uns wesentlichen Terme des oben behandelten Cr mit den Serien $n\,{}^7S\,(d^5\, s)$ und $n\,{}^5D\,(d^4\, s^2)$ abgebildet. Wie man sieht, ist in diesen beiden typischen Fällen nur die relative Lage der beiden Termserien mit zwei bzw. einem s-Elektron verschieden.

Wie schon betont wurde, haben wir hier nicht zwei spezielle Fälle vor uns; vielmehr veranschaulicht Fig. 1a auch die Verhältnisse in Ca, Sc, Ti u. a., Fig. 1b außer Cr auch die in Cu. Nur hat man den Exponenten von d — die Anzahl 3_3-Elektronen — zu verändern.

---

[1]) G. Wentzel, Phys. ZS. 25, 182, 1924.

[2]) O. Laporte, Proc. Nat. Acad. Sci. im Druck.

Die beiden Fig. 1 rechtfertigen somit die von Kiess und dem Verfasser ausgesprochene Regel und die in der erwähnten Note mitgeteilte, von der Hundschen abweichende Tabelle der Grundterme.

Wir wollen nun auf folgende Regel aufmerksam machen: Die Gesamtlänge der Serie von Termen mit zwei *s*-Elektronen ist stets größer als die der Serie von Termen mit nur einem *s*-Elektron oder auch: die erstere Serie hat stets eine größere Rydbergkorrektion als die letztere. In anderen Worten: Der Abstand des Terms $(d^{z-2}s^2)$ von seiner Grenze, dem Funkenterm $(d^{z-1}s)$, ist stets größer als der des Terms $(d^{z-1}s)$ von seiner Grenze (d^{z-1}). Die Differenz beider,

$$[(d^{z-2}s^2) - (d^{z-2}s)] - [(d^{z-1}s) - (d^{z-1})] = \Delta,$$

schwankt zwischen 9000 und 4000 cm^{-1}. Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese empirische Regel sich verfeinern und verschärfen lassen wird. Die folgende Tabelle gibt das nötige Zahlenmaterial für diejenigen Elemente, deren Bogen- und Funkenspektren genügend bekannt sind.

Tabelle 1.

	$(d^{z-2}s^2) - (d^{z-1}s)$	$(d^{z-2}s) - (d^{z-1})$	Δ
Ca	$^1S - {}^3D = 20336$	$^2S - {}^2D = 13650$	6700
Ti	$^3F - {}^5F = 6600$	$^4F - {}^4F = 900$	5700
Cr	$^5D - {}^7S = -7800$	$^6D - {}^6S = -12000$	4200
Fe	$^5D - {}^5F = 6900$	$^6D - {}^4F = 1900$	5000
Cu	$^2D - {}^2S = -12000$	$^3D - {}^1S = -20000$	8000

Die beiden Grundtypen unterscheiden sich, wie man sieht, dadurch, daß entweder beide Termdifferenzen

$$(d^{z-2}s^2) - (d^{z-1}s)$$

und

$$(d^{z-2}s) - (d^{z-1})$$

positiv oder beide negativ sind.

Es kann natürlich auch der in der Mitte liegende Spezialfall auftreten, daß die Differenz im Bogenspektrum $(d^{z-2}s^2) - (d^{z-1}s)$ positiv, dagegen aber die im Funkenspektrum $(d^{z-2}s) - (d^{z-1})$ negativ ist. Bedingung hierfür ist, daß die erwähnte Termdifferenz im Bogenspektrum kleiner als Δ, d. h. als rund 5000 cm^{-1} wird.

Dies ist nun gerade im Spektrum des Vanadiums der Fall. Der tiefste Term ist $^4F\,(d^3s^2)$, der aber nur $\sim$ 2000 cm^{-1} höher liegt $^6D\,(d^4s)$. Die zugehörigen Serien, die der Entfernung eines *s*-Elektrons entsprechen, sind in Fig. 2 dargestellt; wir haben im Funkenspektrum als tiefsten Term $^5D\,(d^4)$ zu erwarten und 3000 cm^{-1} höher den Term $^5F\,(d^3s)$. Dies

hat sich in der Tat bestätigt, wie in der vorhergehenden Arbeit Herr W. F. **Meggers** gezeigt hat. Die genaueren Zahlwerte sind:

$$(d^{z-2}\,s^2) - (d^{z-1}\,s) = {}^4F - {}^6D = 2000,$$
$$-\,[(d^{z-2}\,s) - (d^{z-1})] = {}^5D - {}^5F = 2700,$$
$$\varDelta = 4700.$$

Der gefundene Wert für $\varDelta$ fügt sich gut zwischen die der Nachbarelemente ein. Es zeigt sich, daß infolge der Kleinheit der Differenz $(d^{z-2}\,s^2) - (d^{z-1}\,s)$ im Bogenspektrum der Grundterm des nächsten Funkenspektrums nicht $(d^{z-2}\,s)$, sondern (d^{z-1}) wird. Der Übergang vom tiefsten Term des Bogenspektrums zum tiefsten Term des Funkenspektrums kann gar nicht durch einen einfachen Ionisationsprozeß ausgeführt werden; eine weitere Konfigurationsänderung im Ion ist auch noch erforderlich. Dies ist der Grund dafür, daß die oben erwähnte Regel von **Kiess** und dem Verfasser hier nicht befolgt wird. Wir werden solche Abweichungen immer dann zu erwarten haben, wenn im Bogen- und Funkenspektrum die charakteristischen Termdifferenzen kleiner als $5000\,\mathrm{cm}^{-1}$ sind.

Fig. 2.

Wir können nun mit Hilfe der hier behandelten Gesetzmäßigkeit eine Anzahl Voraussagungen machen. Die Größe von $\varDelta$ erhalten wir dabei aus Tabelle 1 durch Interpolation. Im Scandiumfunkenspektrum sind die Terme ${}^3D\,(d\,s)$ und ${}^3F\,(d^2)$ ihrer relativen Lage nach bekannt, während im Bogenspektrum die Verbindung zwischen dem Grundterm ${}^2D\,(d\,s^2)$ und dem metastabilen Term ${}^4F\,(d^2\,s)$ noch nicht entdeckt ist. Da nun in Sc II

$${}^3D\,(d\,s) - {}^3F\,(d^2) = 4800,$$

behaupten wir:

$${}^2D\,(d\,s^2) - {}^4F\,(d^2\,s) = 11000.$$

Ferner können wir unsere Regel zur Voraussage der Grundterme der Funkenspektren von Elementen benutzen, deren Bogenspektren genügend untersucht worden sind, z. B. von Mn, Co und Ni. In Mn ist die Differenz

$${}^6S\,(d^5\,s^2) - {}^6D\,(d^6\,s) = 17\,000\,\mathrm{cm}^{-1},$$

also groß genug, um den Spezialfall der Fig. 2 auszuschließen. Wir behaupten, der Grundterm von Mn II ist ${}^7S\,(d^5\,s)$ und weiterhin

$${}^7S\,(d^5\,s) - {}^5D\,(d^6) = 12\,000\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

In Co geben zufälligerweise beide maßgebende Anordnungen $(d^7\,s^2)$ und $(d^8\,s)$ das gleiche Resultat, nämlich ${}^4F$. In der Tat haben **Bechert** und

Catalán[1]) zwei tiefe ^4F-Terme gefunden, doch ist nicht ganz eindeutig, welcher von beiden zu $(d^7 s^2)$, welcher zu $(d^8 s)$ gehört. Nehmen wir mit Hund an, daß der tiefere von beiden, der Grundterm des Co, als $(d^7 s^2)$ zu deuten ist, so liegt hier wiederum der in Fig. 2 geschilderte Übergangsfall vor, da die Differenz der beiden ^4F-Terme rund 3500 cm^{-1} ist. Wir behaupten also, daß Co II im Normalzustand $^3F(d^8)$ besitzt und daß der Termabstand

$$^3F(d^8) - {^5F}(d^7 s) \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$$

oder größer ist.

Im Nickel überlagern sich die Terme der beiden fraglichen Atomzustände vollständig, nach Bechert und Sommer[2]) ist $^3F_4 - {^3D_3} = 205 \text{ cm}^{-1}$; $^3F_2 - {^3D_1} = -503 \text{ cm}^{-1}$; wir setzen demnach abgerundet $^3F(d^8 s^2) - {^3D}(d^9 s) = 0$, und haben wiederum denselben Spezialfall wie in Co und Cr. Der Grundterm von Ni II wird $^2D(d^9)$ und die Differenz

$$^2D(d^9) - {^4F}(d^8 s) = 5000 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Auffindung des erwähnten ^2D-Terms ist von Interesse; ebenso wie in Ne^+ der $^2P(p^5)$ nach Grotrian dem relativistischen Dublett L_{21}, L_{22} entspricht, korrespondiert $^2D(d^9)$ dem Niveaupaar M_{32}, M_{33}.

Nach Hund erweisen sich die Grundterme der Bogenspektren von Cr und Cu als Ausnahmen; doch, wie Tabelle 1 zeigt, werden diese Ausnahmen eingeleitet durch stetiges Abnehmen der für das Spektrum wichtigen Differenz $(d^{z-2} s^2) - (d^{z-1} s)$ in V einerseits, in Co und Ni andererseits.

In den Funkenspektren werden diese Abweichungen noch ausgeprägter; statt des zu erwartenden Typus $(d^{z-2} s)$ tritt bei einer ganzen Reihe Elemente die Konfiguration (d^{z-1}) als stabilste auf. Wiederum werden diese Ausnahmen vorbereitet; in Ti II sowohl als auch in Fe II ist die Differenz $(d^{z-2} s) - (d^{z-1})$ nur von der Größenordnung 1000 cm^{-1}. Die folgende Tabelle gibt die Grundterme der Bogen- und Funkenspektren im Sinne der obigen Ausführungen. Sie weicht in mehreren Plätzen von der von Kiess und dem Verf. in „Science“ gegebenen ab.

Tabelle 2.

	Typus	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
I	$d^{z-2} s^2$	^1S	^2D	^3F	^4F		^6S	^5D	^4F	^3F	
	$d^{z-1} s$					^7S				(^3D)	^2S
II	$d^{z-2} s$	^2S	^3D	^4F			^7S	^6D			
	d^{z-1}				^5D	^6S			^3F	^2D	^1S

[1]) Bechert und Catalán, ZS. f. Phys. **82**, 336, 1925.
[2]) K. Bechert und L. A. Sommer, Ann. d. Phys. **77**, 351, 1925.

Die höheren Funkenspektren sind nicht angegeben, da ihre Grundterme durchweg vom Typus d^{z-2}, d^{z-3} usf. sind.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen über die Grundterme der folgenden Perioden, über die in letzter Zeit von mehreren Seiten Vermutungen angestellt wurden. Unsere Betrachtungsweise zeigt, wie gefährlich es ist, Grundterme zu inter- und extrapolieren. Die Interpretation [1]) der Spektren der zweiten großen Periode hat gezeigt, daß die Stabilität der d-Elektronen, verglichen mit der der s-Elektronen, viel größer als in der vorhergehenden Periode wird. Es hat sich herausgestellt, daß die Grundterme der Elemente Sr, Y, Zr vom Typus $(d^{z-2} s^2)$, die der Elemente Mo, Ru, Rh vom Typus $(d^{z-1} s)$ und der des Pd [2]) vom Typus (d^z) sind. Auch die Funkenspektren mehrerer Elemente sind untersucht worden, und wie des Verfassers Interpretation der Resultate von Meggers und Kiess [3]) erwies, sind die Grundterme von Sr^+, Y^+, Zr^+ vom Typus $(d^{z-2} s)$ und der des Nb^+ vom Typus (d^{z-1}). Dies stimmt genau mit den Resultaten für die analogen Spektren der vorhergehenden Periode überein.

Es ist nun von Interesse, auch hier die charakteristische Größe Δ zu kennen. Man entnimmt aus der erwähnten Arbeit des Verfassers die folgenden Zahlwerte für Δ:

Sr: 3500,
Y: 3700,
Zr: 2800.

Es zeigt sich also, daß Δ hier bedeutend kleiner ist.

In Nb II ist die Differenz

$$^6D\,(d^4) - {}^6F\,(d^3 s) = 2400.$$

Wir vermuten infolgedessen, daß im Bogenspektrum die Terme $^6D\,(d^4 s)$ und $^4F\,(d^3 s^2)$ ungefähr gleich groß sein und sich teilweise überlagern werden (ähnlich wie in Ni ^3D und ^3F). Die Tabelle 3 ist eine Zusammenstellung unserer Vermutungen.

Verglichen mit Tabelle 2 sind beträchtliche Abweichungen in den Bogenspektren vorhanden, während die Funkenspektren fast ganz analog denen der vorhergehenden Periode sind. Bezüglich der Spektren von Zr, Nb und Eka Mn weicht unsere Darstellung von der von Sommer [4]) ab. Voraussagungen über Eka Mn sind nur mit größter Reserve zu

[1]) O. Laporte, Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 1, 1926.
[2]) K. Bechert und M. A. Catalán, ZS. f. Phys. **32**, 336, 1925.
[3]) W. F. Meggers und C. C. Kiess, Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 417, 1926.
[4]) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **37**, 1, 1926.

Tabelle 3.

	Typus	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	EMn	Ru	Rh	Pd	Ag
I	$d^{z-2}s^2$	^1S	^2D	^3F	^4F		^6S?				
	$d^{z-1}s$				^6D	^7S		^5F	^4F		^2S
	d^z									^1S	
II	$d^{z-2}s^1$	^2S	^3D	^4F			^7S?				
	d^{z-1}				^5D	^6S	^5D?	^4F	^3F	^2D	^1S

machen. Man beachte das Verhalten der Differenz $(d^{z-2}s^2) - (d^{z-1}s)$ in der ersten Periode. Am Anfang nimmt sie langsam ab, bis sie für Cr negativ wird. Im folgenden Elemente Mn hat sie aber einen ganz besonders großen positiven Wert. Es scheint uns berechtigt, diese Schlußweise auch auf die nächste Periode zu übertragen, da dort die obige Differenz praktisch denselben Gang zeigt. Für Eka Mn wäre dann wieder ein positiver Wert zu erwarten.

Ob sich die hier benutzte Schlußweise vom Bogen- zum Funkenspektrum oder vice versa auf die nächste Periode übertragen läßt, ist wegen des Hereinkommens der seltenen Erden ungewiß. Als Kuriosum sei noch gesagt, daß für Ba wegen der Metastabilität des ^3D-Terms die charakteristische Größe Δ negativ wird.

(Mitteilung aus dem physikal. Laboratorium der Röntgenröhrenfabrik C. H. F. Müller.)

Über das Pseudohochvakuum.

Von **E. Heermant** und **R. Thaller** in Hamburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Oktober 1925.)

Festhaltend an der von A. Günther-Schulze gegebenen Definition für ein Pseudohochvakuum wird ein Fall beschrieben, wie er z. B. bei klassischen Röntgenröhren auftreten kann. Eine zweckentsprechend gebaute Entladungsröhre soll zur Erklärung der Erscheinung besonders beitragen. Aus den bis jetzt bekannten Fällen muß der Schluß gezogen werden, daß das Auftreten eines Pseudohochvakuums stets durch positive, die Kathode, oder negative, die Anode abschirmende elektrostatische Aufladungen, je nach der Art der Entladung und der Anordnung der Elektroden im Entladungsgefäß bedingt ist.

A. Günther-Schulze[1]) legt den Begriff Pseudohochvakuum mit folgenden Worten fest:

„Von einem Pseudohochvakuum spricht man, wenn ein gasgefülltes Entladungsrohr durch eine bestimmte Behandlung — in der Regel durch Dauerbelastung — so verändert wird, daß selbst bei hohen angelegten Spannungen kein Strom mehr durch das Rohr geht und dergestalt ein hohes Vakuum vorgetäuscht wird, während nach dem im Gefäß vorhandenen Gasdruck eine Entladung bei einer viel niedrigeren Spannung zu erwarten ist."

Anschließend daran beschreibt er seine Beobachtungen, die er an Wehnelt-Hochspannungsgleichrichtern gemacht hat und erklärt das Aussetzen der Entladung durch negative, die Anode abschirmende elektrostatische Aufladungen. Wir übernehmen Günther-Schulzes Definition. Seiner Erklärung des Pseudohochvakuums bei Wehnelt-Hochspannungsgleichrichtern schließen wir uns an.

Wir beschreiben nun einen schon öfter beobachteten Fall, bei welchem es sich ebenfalls um ein Pseudohochvakuum handelt, wo jedoch nicht negative, die Anode, sondern positive, die Kathode abschirmende elektrostatische Aufladungen die Ursache desselben sind.

Röntgenröhren des klassischen Typs, also Röhren, welche bei den gebräuchlichen Hochspannungen durch selbständige Entladung betrieben werden, zeigen hin und wieder eine ausgesprochen rasch härtende Ten-

[1]) A. Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **31**, 606, 1925.



denz. Es kommt vor, daß eine solche Röhre in wenigen Sekunden, ja im Bruchteil einer Sekunde, ihre Härte so steigert, daß nicht nur die Anfangsbetriebsspannung keine Entladung mehr bewirkt, d. h. daß die Röhrenstromstärke auf Null sinkt, sondern daß auch bedeutend höhere an das Rohr gelegte Spannungen keinen Stromdurchgang auslösen. Bei Verwendung des gleichen Kathodenmaterials (Aluminium) und des gleichen Füllgases (Luft, Wasserstoff usw.) kann ein fast plötzliches Aufhärten eines Rohres durch ungleichmäßige Kathodenzerstäubung speziell dann

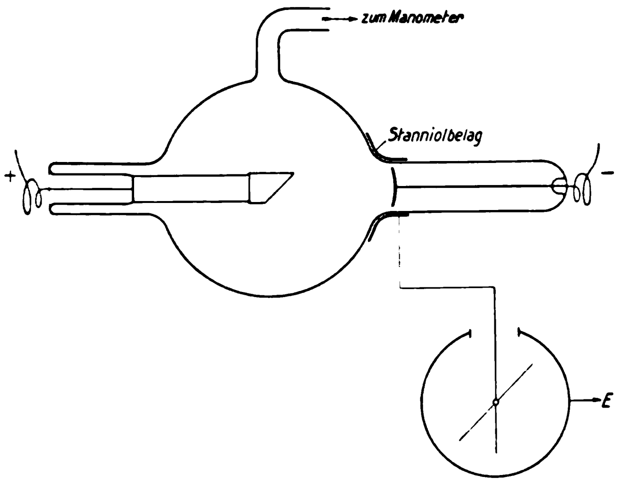


Fig. 1.

keine Erklärung finden, wenn der Gasdruck in der Röhre als konstant gemessen wird. Da ein plötzliches Aufhärten oder Sperren einer solchen Röhre sowohl bei entgasten als auch bei nicht entgasten Elektroden in gleicher Weise auftritt, so erscheint uns im gegebenen Falle die von A. Janitzky[1]) verwendete Hypothese, welche das Auftreten eines Pseudohochvakuums durch extrem entgaste Anoden zu erklären sucht, unbrauchbar.

Zur Erklärung dieser Erscheinung wurde nun folgender Versuch unternommen.

Die Röntgenröhre (Fig. 1) ist mit einem Manometer nach MacLeod in Verbindung, so daß der Druck in der Röhre auf Konstanz kontrolliert werden kann. Auf der Außenseite des Glashalses, welcher die Kathode aufnimmt, und auf den benachbarten Teilen der Kugel, wird ein Stanniolbelag aufgeklebt, welcher mit der Nadel eines Braunschen Elektrometers

[1]) A. Janitzky, ZS. f. Phys. **11**, 22, 1922; **31**, 277, 1925.

leitend verbunden ist. Das Gehäuse des Elektrometers und die Kathode bzw. der mit der Kathode verbundene negative Pol der Hochspannungsquelle sind geerdet. Als Hochspannungsquelle dient ein Transformator. Ein in den Stromkreis mit der Röhre in Serie geschaltetes Glühkathodenventil bewirkt, daß nur pulsierender gleichgerichteter Strom die Röhre passieren kann.

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß bei Röhren mit deutlich aufhärtender Tendenz, also bei Röhren, welche erfahrungsgemäß so behandelt werden, daß der Glaskörper beim Evakuierungsprozeß reichlich und dauernd erhitzt wird, die Glaswand auf der Innenseite der Kugel in der Nähe der Aluminiumkathode deutliche positive Aufladungen erhält, was bei dem einfachen Versuch durch Verwendung des Stanniolbelags an der Außenwand der Kugel in der Nähe der Kathode durch das Elektrometer angezeigt wird. Bei Röhren, welche durch besonders konstanten Lauf sich auszeichnen, wirkt die positive Aufladung an der Innenwand der Glaskugel in den benachbarten Teilen der Kathode nicht so kräftig wie bei rasch härtenden Röhren, was lediglich mit der noch nicht so stark zerstörten, leitenden Wasserhaut an der Glasoberfläche im Innern der Glaskugel in Zusammenhang zu bringen ist.

Wie sehr durch diese positiven Aufladungen der inneren Glaswand der Kugel in der Nähe der Kathode eine scheinbare Druckverminderung, also eine Erhöhung des Vakuums vorgetäuscht werden kann, ergab sich aus dem folgenden einfachen Versuch.

Voraussetzung ist, daß der Druck in der Röhre, mit dem Manometer kontrolliert, konstant bleibt. Verbindet man den Stanniolbelag mit dem negativen Pol der Hochspannungsquelle, also auch unmittelbar leitend mit der Kathode des Rohres, so arbeitet die Röhre einwandfrei ruhig und überaus konstant. Löst man hingegen die leitende Verbindung des Stanniolbelags, so daß sie ein freies, isoliertes System, Stanniolbelag-Elektrometer, bildet, so setzt kurz nach Inbetriebsetzung der Röhre jede Entladung aus. Das Elektrometer zeigt positive Aufladung. Schaltet man das Elektrometer ab und verbindet den Stanniolbelag direkt mit der positiven Seite der Hochspannungsquelle und mit der Anode der Röhre, so ist man überhaupt nicht imstande, eine Entladung durch das Rohr hindurch zu bringen, selbst dann nicht, wenn man die Spannung um ein Mehrfaches der ursprünglichen Betriebsspannung erhöht. Setzt z. B. die Entladung der Röhre, wenn der Stanniolbelag negativ ist oder auf demselben Potential wie die Kathode sich befindet, bei 20000 Volt ein, so ist es unmöglich, wenn der Stanniolbelag auf das Potential der Anode

gebracht wird, bei 60 000 Volt eine Entladung durch das Rohr zu bringen. Der Gasdruck im Rohre bleibt hierbei konstant.

Eine Erklärung für die Erscheinung eines sehr raschen Aufhärtens bzw. des Sperrens einer Röhre bei konstant bleibendem Druck, also eines Pseudohochvakuums entsprechend der eingangs benutzten Definition, scheint uns in folgender Weise gegeben zu sein. Die im Rohre in irgend einem Zeitpunkte während des Betriebes befindlichen positiven Ionen bewegen sich entsprechend dem vorhandenen elektrischen Felde nach der Seite der negativen Kathode. Infolge der elektrischen Feldverteilung werden natürlich nicht sämtliche in der Röhre befindlichen positiven Ionen die Kathode selbst erreichen, sondern ein Teil derselben nimmt ihren Weg auf die der Kathode benachbarten Teile der Glaskugel und lädt die Innenwand der Glaskugel positiv auf. Diese positiven Aufladungen werden bis zu einem gewissen Teile durch negative Ionen einerseits, durch Elektronen andererseits wieder neutralisiert. Der übrige Teil kann eine Neutralisierung nur über die leitende Wasserhaut der Glasoberfläche erfahren. Ist nun diese leitende Wasserhaut zum größten Teile von vornherein nicht vorhanden oder durch spätere Vorgänge während des Dauerbetriebes einer Röhre verschwunden, so ist es naheliegend, daß die positiven Ladungen mehr oder weniger stark auf die durch das elektrische Feld nachwandernden positiven Ionen abstoßend wirken. Es ist klar, daß die Dichte der positiven Aufladung unter Umständen so groß werden kann, daß sie nicht nur jeden weiteren Zuschuß an positiven Ionen auf der Glaswand verhindern, sondern auch ein Herankommen der positiven Ionen auf die Kathode selbst infolge ihrer abstoßenden Wirkungen unmöglich machen. Dies hat aber nichts anderes zur Folge als eine automatische Sperrung der Entladung. Es bedarf dieses wohl keiner näheren Erläuterung, da der Kathodenstromvorgang bei einer selbständigen Entladung, wie sie in Röntgenröhren erfolgt, nur dann möglich ist, wenn die Kanalstrahlen, also rasch bewegte positive Ionen, auf die Kathode prallen.

Sehr demonstrativ lassen sich diese Erscheinungen mit einer eigens hierzu gebauten Entladungsröhre (Fig. 2) zeigen. Der bei dem früheren Versuch zur Feststellung der elektrostatischen Aufladungen auf der Glaswand verwendete Stanniolbelag ist hierbei weggelassen und statt dessen ist im Innern des Rohres ein die Kathode umgebender, mit einer Zuführung versehener Metallzylinder hoch isoliert befestigt. Der der Anode zugekehrte Teil des Metallzylinders überragt den Kathodenspiegel um etwa 2 bis 4 cm. Es können nun die Versuche mit dieser Röhre — wie

sie mit der Röhre in Fig. 1 ausgeführt wurden — des öfteren wiederholt werden. Es zeigt sich immer, daß der isolierte Metallzylinder, wenn er nicht mit der Kathode leitend verbunden ist, sich bei Inbetriebsetzung des Rohres positiv auflädt. Die Folge davon ist, daß bei konstanter Betriebsspannung der Entladungsstrom mit zunehmender positiver Aufladung des Metallzylinders bis auf Null sinkt. Umgekehrt — sucht man den Röhrenstrom konstant zu halten, so steigt mit zunehmender Aufladung des Metallzylinders dauernd die Entladungsspannung. Die höchst erreichbare Entladungsspannung ist von der Bauart der Röhre abhängig.

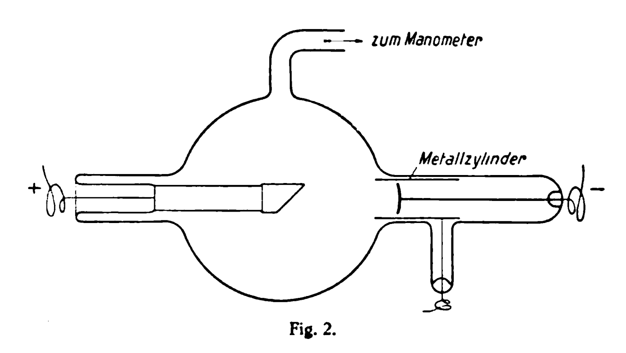


Fig. 2.

Wird der Metallzylinder mit der Kathode verbunden, so daß er das Kathodenpotential zwangsweise erhält, so geht die Entladuug störungsfrei vor sich. Durch Aufladen auf ein bestimmtes positives Potential des isolierten Zylinders ist man in der Lage, die Entladung innerhalb gewisser Grenzen zwangsmäßig zu verändern, d. h. man hat es in der Hand, eine Entladungsröhre bei konstantem Gasdruck, also ohne Betätigung einer Regeneriervorrichtung, bei verschiedener Entladungsspannung zu betreiben. Legt man z. B. zwischen den isolierten Metallzylinder und die Kathode einer Röntgenröhre einen variablen, hochohmigen Widerstand, so daß ein Teil der positiven Aufladung des Zylinders über den hochohmigen Widerstand zur Kathode überfließen kann, so kann man bei entsprechender Wahl der Größe dieses Widerstandes innerhalb bestimmter Intervalle die Härte des Röntgenrohres verändern.

Es scheint nicht ausgeschlossen, daß die auffallend großen Differenzen, wie sie bei den Arbeiten über den Kathodenfall[1]) gefunden wurden, teilweise durch ähnliche Aufladungs- und Ableitungseffekte an den Wänden des Entladungsrohres bedingt sind.

---

[1]) Vgl. R. Holm, Phys. ZS. **25**, 510, 1924.

Nach dem oben Gesagten und nach den Erfahrungen von A. Günther-Schulze würden wir zur Ansicht neigen, daß in A. Janitzkys Vierelektrodenrohr, durch das P. Knippings[1]) Protonenhypothese widerlegt erscheint, die Sperrung der Entladung bzw. das Auftreten des Pseudohochvakuums infolge der symmetrischen Verteilung der Elektroden sowohl durch negative elektrostatische Aufladungen auf der Glaswand hinter der Anode wie auch durch positive hinter der Kathode verursacht wird.

Wir glauben durch diese Untersuchungen einen Beitrag zur Klärung des Pseudohochvakuums geliefert zu haben.

[1]) P. Knipping, Naturwissensch. **11**, 756, 1923.

Zur Herleitung der Feldgleichungen in der allgemeinen Relativitätstheorie.

(Erste Mitteilung.)

Von **Heinrich Mandel** in Petersburg.

(Eingegangen am 12. Juli 1926.)

Ähnlich wie die nichteuclidische Maßbestimmung in einer zweidimensionalen Fläche durch ihre Beschaffenheit in einem höheren (2 + 1 dimensionalen) euclidischen Raum induziert wird, versuchen wir die nichteuclidische Maßbestimmung der vierdimensionalen Raum-Zeit-Welt, so weit sie aus der Erfahrung bekannt ist, dadurch zu erklären, daß man sich die Welt als eine vierdimensionale Hyperfläche in einem höheren ($4 + k$ dimensionalen) euclidischen Raume vorstellt. Der Materie-Energie-Tensor steht dann in enger Verbindung mit dem zweiten Fundamentaltensor dieser Hyperfläche. Die Weltlinien der Materie sind Krümmungslinien der Welt. Eine fünfdimensionale Betrachtungsweise scheint für das Verständnis der elektromagnetischen Eigenschaften der Materie wesentlich zu sein[1]).

Für die geometrische Begründung der Elektrodynamik schien uns zweckmäßig, den von H. Weyl eingeschlagenen Weg zu verfolgen, der ein geometrisches System folgender Art aufzubauen sucht: bei den Koordinatentransformationen soll neben einer quadratischen Form eine lineare Form invariant bleiben (Forderung A). Im übrigen aber unterscheidet sich unsere Betrachtungsweise von der Weylschen Theorie.

Vor allem übernehmen wir nicht das Weylsche „Erste Axiom“ [2]); vielmehr lassen wir für den Raum den „Pythagoreisch-Riemannschen“ Zusammenhang zu. Damit stoßen wir auf die Notwendigkeit, für die „Forderung A“ eine andere geometrische Begründung zu finden. Das kann folgendermaßen erreicht werden.

Es sei eine fünfdimensionale Mannigfaltigkeit, der Raum R_5 gegeben, dessen Maßbestimmung durch die quadratische Form

$$d s^2 = \sum_{\alpha\beta=0}^{4} \gamma_{\alpha\beta}\, d x^\alpha\, d x^\beta, \quad \gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\beta\alpha} \tag{1}$$

charakterisiert wird. Die x^i sollen hier ein System von Veränderlichen bezeichnen von der Beschaffenheit, daß

$$x^0 = x^0_{(1)} = \text{const} \tag{1'}$$

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Dies ist schon von Th. Kalusa im Jahre 1921 bemerkt worden und in derselben Weise entwickelt (Th. Kalusa, Zum Unitätsproblem der Physik, Berl. Ber. 1921, S. 966), was mir erst aus einem Hinweis von O. Klein in seiner Arbeit (ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926) bekannt wurde.

[2]) Erstes Axiom: „das Wesen des Raumes läßt jeden möglichen metrischen Zusammenhang zu“. H. Weyl, Raum-Zeit-Materie 1921, S. 127.



die Gleichung der Hyperfläche R_4 ist, welche seit Minkowski als „Raum-Zeit-Welt" bezeichnet wird. Dann können x^1, x^2, x^3, x^4 die Weltkoordinaten eines vierdimensionalen Koordinatensystems K in der Hyperfläche R_4 bilden, deren Linienelement wir mit

$$d\tau^2 = \sum_{\alpha\beta=1}^{4} g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta \tag{2}$$

bezeichnen, wo

$$g_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta} \tag{3}$$

sind.

Fragt man nach einem neuen System von Veränderlichen

$$\left.\begin{aligned} x^i &= f^i(\bar{x}^1, \bar{x}^2, \bar{x}^3, \bar{x}^4), \qquad i = 1, 2, 3, 4, \\ x^0 &= \bar{x}^0, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

welches die Form (1) in sich überführt, d. h. die Koeffizienten γ_{ik} als Tensorkomponenten transformiert:

$$\bar{\gamma}_{ik} = \sum_{\alpha\beta=0}^{4} \frac{\partial x^\alpha}{\partial \bar{x}^i} \frac{\partial x^\beta}{\partial \bar{x}^k} \gamma_{\alpha\beta}, \tag{5}$$

so wird bekanntlich dieses System dadurch erhalten, daß man die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} dx^i &= \sum_{\alpha=1}^{4} \frac{\partial x^i}{\partial \bar{x}^\alpha} d\bar{x}^\alpha = \sum_{\alpha=1}^{4} p^i_\alpha\, d\bar{x}^\alpha, \\ dp^i_k &= \sum_{\alpha=1}^{4} \frac{\partial p^i_k}{\partial \bar{x}^\alpha} d\bar{x}^\alpha, \end{aligned}\quad i = 1, 2, 3, 4, \right\} \tag{6}$$

wo

$$\begin{aligned} \frac{\partial p^i_k}{\partial \bar{x}^l} = \frac{\partial^2 x^i}{\partial \bar{x}^k \partial \bar{x}^l} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta=0}^{4} \bar{\gamma}^{\alpha\beta} \left[\frac{\partial \bar{\gamma}_{k\beta}}{\partial \bar{x}^l} + \frac{\partial \bar{\gamma}_{\beta l}}{\partial \bar{x}^k} - \frac{\partial \bar{\gamma}_{lk}}{\partial \bar{x}^\beta}\right] p^i_\alpha \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\varepsilon=0}^{4} \gamma^{i\varepsilon} \left[\frac{\partial \gamma_{\beta\varepsilon}}{\partial x^\alpha} + \frac{\partial \gamma_{\varepsilon\alpha}}{\partial x^\beta} - \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial x^\varepsilon}\right] p^\alpha_k\, p^\beta_l \end{aligned} \tag{7}$$

einzusetzen sind, integriert. Das System von 20 Gleichungen erster Ordnung läßt ebenso viele willkürliche Konstanten einführen, die aber den Bedingungen (5) genügen müssen; im Falle der Transformationen (4) können die letzteren in der Form

$$\left.\begin{aligned} \bar{\gamma}_{ik} = \bar{g}_{ik} &= \sum_{\alpha\beta=1}^{4} \frac{\partial x^\alpha}{\partial \bar{x}^i} \frac{\partial x^\beta}{\partial \bar{x}^k} g_{\alpha\beta}, \\ \bar{\gamma}_{0i} = \bar{\Phi}_i &= \sum_{\alpha=1}^{4} \frac{\partial x^\alpha}{\partial \bar{x}^i} \gamma_{0\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{4} \frac{\partial x^\alpha}{\partial \bar{x}^i} \Phi_\alpha, \quad i, k = 1, 2, 3, 4 \\ \bar{\gamma}_{00} &= \gamma_{00} \end{aligned}\right\} \tag{5'}$$

geschrieben werden.

Also bedeutet die Forderung der Invarianz der Form (1) bei den Transformationen (4), daß in der Raum-Zeit-Welt R_4 nur solche Koordinatentransformationen (von dem System K ausgehend) zulässig sind, die die quadratische Form

$$d\tau^2 = \sum_{\alpha\beta=1}^{4} g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta,$$

dazu die lineare Form

$$dl = \sum_{\alpha=1}^{4} \Phi_\alpha\, dx^\alpha \tag{8}$$

in sich überführen.

Nach (5') erhalten wir in der Welt R_4 die folgenden Tensoren:

$$\left.\begin{array}{lr} \text{1. einen zweiten Ranges} & g_{ik} = \gamma_{ik}, \\ \text{2. einen ersten Ranges (Vierervektor)} & \Phi_i = \gamma_{0i}, \\ \text{3. einen vom Range Null (Skalar)} & h = \gamma_{00}. \end{array}\right\} \tag{9}$$

Die durch Gleichsetzen der entsprechenden kontravarianten Komponenten des Tensors γ^{ik} definierten neuen Welttensoren lassen sich durch die drei ersteren (g_{ik}, Φ_i, h) ausdrücken.

Zu diesem Zwecke machen wir von der bekannten Beziehung

$$\sum_{\alpha=0}^{4} \gamma^{k\alpha}\gamma_{i\alpha} = \delta_i^k \tag{10}$$

Gebrauch. Für $k = 0$, $i \neq 0$ wird aus (10) nach (9)

$$\gamma^{0\alpha} g_{i\alpha} + \gamma^{00}\Phi_i = 0, \qquad i = 1, 2, 3, 4. \tag{11}$$

(hier und im folgenden unterdrücken wir das Zeichen $\sum\limits_1^4$, behalten aber das Zeichen $\sum\limits_0^4$ bei.) Multipliziert man (10) mit g^{ij}, so erhält man nach der Summation nach i von 1 bis 4

$$\gamma^{0j} = -\gamma^{00}\Phi^j = l\Phi^j, \tag{12}$$

wo

$$l = -\gamma^{00} \tag{13}$$

ist.

Analog bekommt man aus (10) für $i, k \neq 0$

$$\gamma^{k\alpha} g_{i\alpha} + l\Phi^k\Phi_i = \delta_i^k \tag{14}$$

und

$$\gamma^{ik} = g^{ik} - l\Phi^i\Phi^k. \tag{15}$$

Aus

$$\sum_{\alpha\beta=0}^{4} \gamma^{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} = 5 \tag{16}$$

erhalten wir:

$$g_{\alpha\beta}(g^{\alpha\beta} - l\Phi^{\alpha}\Phi^{\beta}) + 2l\Phi^{\alpha}\Phi_{\alpha} - hl = 4 + l|\Phi|^2 - hl = 5, \quad (17)$$

also

$$l = \frac{1}{|\Phi|^2 - h}. \quad (18)$$

Die Determinante $\left|\overset{00}{\gamma}\right|_4^4$ ergibt sich gleich:

$$\left|\overset{00}{\gamma}\right|_4^4 = (h - |\Phi|^2)\left|\overset{11}{g}\right|_4^4 = \frac{1}{\gamma^{00}}\left|\overset{11}{g}\right|_4^4. \quad (19)$$

Wesentlich neue Tensoren erhält man, wenn die γ_{ik} nach x^0 differenziert werden:

$$\left(\frac{\partial\gamma_{ik}}{\partial x^0}\right)_{x^0=x^0_1} = \frac{\partial g_{ik}}{\partial x^0}; \quad \left(\frac{\partial\gamma_{0i}}{\partial x^0}\right)_{x^0=x^0_1} = \frac{\partial\Phi_i}{\partial x^0}; \quad \left(\frac{\partial\gamma_{00}}{\partial x^0}\right)_{x^0=x^0_1} = \frac{\partial h}{\partial x^0}. \quad (20)$$

Sie haben keine geometrische Bedeutung, solange man innerhalb der Raum-Zeit-Welt R_4 bleibt. Im folgenden werden wir aber sehen, daß ihnen eine gewisse physikalische Bedeutung zugeschrieben werden kann, was uns sehr bemerkenswert erscheint.

Aus den Transformationsformeln der γ_{ik}-Klammern

$$\overline{\begin{bmatrix} i\,k \\ l \end{bmatrix}} = \sum_{\alpha\beta\varepsilon=0}^{4} \frac{\partial x^{\alpha}}{\partial \bar{x}^{l}}\left(\gamma_{\alpha\beta}\frac{\partial^2 x^{\beta}}{\partial \bar{x}^{i}\,\partial \bar{x}^{k}} + \begin{bmatrix} \beta\,\varepsilon \\ \alpha \end{bmatrix}\left(\frac{\partial x^{\beta}}{\partial \bar{x}^{i}}\frac{\partial x^{\varepsilon}}{\partial \bar{x}^{k}}\right)\right), \quad (21)$$

$$i, k, l = 0, 1, 2, 3, 4$$

ersieht man, daß bei den Transformationen (4) sich die Klammern

$$\left.\begin{aligned}
\begin{bmatrix} 0\,0 \\ 0 \end{bmatrix} &= \frac{1}{2}\frac{\partial h}{\partial x^0}, \\
\begin{bmatrix} i\,0 \\ 0 \end{bmatrix} &= \frac{1}{2}\frac{\partial h}{\partial x^i}, \\
\begin{bmatrix} 0\,0 \\ i \end{bmatrix} &= \frac{\partial\Phi_i}{\partial x^0} - \frac{1}{2}\frac{\partial h}{\partial x^i}, \\
\begin{bmatrix} i\,0 \\ k \end{bmatrix} &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\Phi_k}{\partial x^i} - \frac{\partial\Phi_i}{\partial x^k} + \frac{\partial g_{ik}}{\partial x^0}\right) = \mathfrak{M}_{ik}
\end{aligned}\right\} \quad (22)$$

wie Tensoren verhalten. Die Klammer

$$\begin{bmatrix} i\,k \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\Phi_k}{\partial x^i} + \frac{\partial\Phi_i}{\partial x^k} - \frac{\partial g_{ik}}{\partial x^0}\right) \quad (22')$$

ist kein Tensor; ein solcher ist aber

$$\begin{bmatrix} i\,k \\ 0 \end{bmatrix} - \Phi_{\alpha}\begin{Bmatrix} i\,k \\ \alpha \end{Bmatrix} = \mathfrak{N}^*_{ik}. \quad (23)$$

Wir nehmen nun an, daß die Mannigfaltigkeit R_5 ein konstantes Krümmungsmaß vom Werte Null hat. Ohne zu behaupten, daß diese Annahme wirklich erfüllt ist, glauben wir doch, daß sie mit Erfolg zur Herleitung der Gesetze der Feldphysik, jedenfalls in erster Näherung, dienen kann [1]). Unsere Behauptung drückt sich mathematisch dadurch aus, daß alle Komponenten des Riemann-Christoffelschen Tensors der Mannigfaltigkeit R_5 verschwinden:

$$(i,\, k,\, l,\, m) = 0, \qquad i,\, k,\, l,\, m = 0,\, 1,\, 2,\, 3,\, 4. \tag{24}$$

Diese Gleichungen schreiben wir folgendermaßen um; für $i, k, l, m = 1, 2, 3, 4$ werden sie nach (12), (15)

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x^l}\begin{bmatrix}k\,m\\ i\end{bmatrix} - \frac{\partial}{\partial x^m}\begin{bmatrix}k\,l\\ i\end{bmatrix} + (g^{\alpha\beta} - l\,\Phi^\alpha\Phi^\beta)\left(\begin{bmatrix}i\,m\\ \alpha\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,l\\ \beta\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}i\,l\\ \alpha\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,m\\ \beta\end{bmatrix}\right)\\ = l\left(\begin{bmatrix}i\,m\\ 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,l\\ 0\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}i\,l\\ 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,m\\ 0\end{bmatrix}\right) - l\,\Phi^\alpha\left(\begin{bmatrix}i\,m\\ \alpha\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,l\\ 0\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}i\,m\\ 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,l\\ \alpha\end{bmatrix}\right.\\ \left. - \begin{bmatrix}i\,l\\ \alpha\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,m\\ 0\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}i\,l\\ 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,m\\ \alpha\end{bmatrix}\right),\end{aligned} \tag{25}$$

für $l = 0$, $i, k, m = 1, 2, 3, 4$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x^0}\begin{bmatrix}k\,m\\ i\end{bmatrix} - \frac{\partial}{\partial x^m}\begin{bmatrix}k\,0\\ i\end{bmatrix} + (g^{\alpha\beta} - l\,\Phi^\alpha\Phi^\beta)\left(\begin{bmatrix}i\,m\\ \alpha\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,0\\ \beta\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}i\,0\\ \alpha\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,m\\ \beta\end{bmatrix}\right)\\ = l\left(\begin{bmatrix}i\,m\\ 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,0\\ 0\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}i\,0\\ 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,m\\ 0\end{bmatrix}\right) - l\,\Phi^\alpha\left(\begin{bmatrix}i\,m\\ \alpha\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,0\\ 0\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}i\,m\\ 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,0\\ \alpha\end{bmatrix}\right.\\ \left. - \begin{bmatrix}i\,0\\ \alpha\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,m\\ 0\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}i\,0\\ 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,m\\ \alpha\end{bmatrix}\right),\end{aligned} \tag{26}$$

oder mit (22) und (23)

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x^l}\begin{bmatrix}k\,m\\ i\end{bmatrix} - \frac{\partial}{\partial x^m}\begin{bmatrix}k\,l\\ i\end{bmatrix} + g^{\alpha\beta}\left(\begin{bmatrix}i\,m\\ \alpha\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,l\\ \beta\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}i\,l\\ \alpha\end{bmatrix}\begin{bmatrix}k\,m\\ \beta\end{bmatrix}\right)\\ = l\,\mathfrak{N}^*_{im}\mathfrak{N}^*_{kl} - l\,\mathfrak{N}^*_{il}\mathfrak{N}^*_{km},\end{aligned} \tag{25'}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x^0}\begin{bmatrix}k\,m\\ i\end{bmatrix} - \frac{\partial}{\partial x^m}\mathfrak{M}_{ki} + \mathfrak{M}_{k\alpha}\begin{Bmatrix}i\,m\\ \alpha\end{Bmatrix} - \mathfrak{M}_{i\alpha}\begin{Bmatrix}k\,m\\ \alpha\end{Bmatrix}\\ = l\,\mathfrak{N}^*_{im}\mathfrak{P}^*_k - l\,\mathfrak{N}^*_{km}\mathfrak{P}^*_i,\end{aligned} \tag{26'}$$

wo

$$\mathfrak{P}^*_i = \frac{1}{2}\frac{\partial h}{\partial x^i} - \Phi^\alpha\mathfrak{M}_{i\alpha} \tag{27}$$

ist.

---

[1]) Diese Einschränkung machen wir nur, um Einfachheit und Anschaulichkeit in der folgenden Betrachtung zu gewinnen. Die letztere läßt sich auch ohne weiteres auf den allgemeinen Fall übertragen. Dabei kommen in den rechten Seiten von (25') und (26') neue Glieder hinzu, so daß wir es weiter mit komplizierteren Ausdrücken zu tun hätten.

Die Gleichungen (25′) stellen eine leichte Verallgemeinerung der sogenannten Gaußschen Gleichungen der mehrdimensionalen Flächentheorie dar; die letzteren ergeben sich im Falle $\Phi_i = 0$, wobei $\mathfrak{R}^*_{ik} = -\frac{1}{2}\frac{\partial g_{ik}}{\partial x^0}$ wird. Die Formeln (26′) sind eine entsprechende Verallgemeinerung der Formel von Mainardi-Codazzi.

Das erste Glied in (26′) transformieren wir wie folgt:

$$\frac{\partial}{\partial x^0}\begin{bmatrix} k\,m \\ i \end{bmatrix} = \frac{\partial}{\partial x^0} g_{i\alpha}\, g^{\alpha\beta}\begin{bmatrix} k\,m \\ \beta \end{bmatrix} = g_{i\alpha}\frac{\partial}{\partial x^0}\begin{Bmatrix} k\,m \\ \alpha \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} k\,m \\ \alpha \end{Bmatrix}\frac{\partial g_{i\alpha}}{\partial x^0}$$

$$= g_{i\alpha}\frac{\partial}{\partial x^0}\begin{Bmatrix} k\,m \\ \alpha \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} k\,m \\ \alpha \end{Bmatrix}(\mathfrak{M}_{\alpha i} + \mathfrak{M}_{i\alpha}). \tag{28}$$

Wir setzen nun dazu:

$$\mathfrak{R}_{ik} = \sqrt{\gamma^{00}}\,\mathfrak{R}^*_{ik}, \qquad \mathfrak{P}_i = \sqrt{\gamma^{00}}\,\mathfrak{P}^*_i. \tag{29}$$

Dann bekommt (26′) eine elegantere Gestalt:

$$g_{i\alpha}\frac{\partial}{\partial x^0}\begin{Bmatrix} k\,m \\ \alpha \end{Bmatrix} - \varDelta_m \mathfrak{M}_{ki} = \mathfrak{R}_{km}\mathfrak{P}_i - \mathfrak{R}_{im}\mathfrak{P}_k \tag{30}$$

(hier bedeutet das Zeichen $\varDelta_m$ die tensorielle Ableitung nach x^m). Man beweist leicht, daß auch $\frac{\partial}{\partial x^0}\begin{Bmatrix} k\,m \\ i \end{Bmatrix}$ einen Tensor darstellt.

Multipliziert man (25′) und (30) mit g^{ij}, so erhält man nach einer Summation und der üblichen Umstaltung der linken Seite von (25′)

$$\frac{\partial}{\partial x^l}\begin{Bmatrix} k\,m \\ j \end{Bmatrix} - \frac{\partial}{\partial x^m}\begin{Bmatrix} k\,l \\ j \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} l\,\alpha \\ j \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} k\,m \\ \alpha \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} m\,\alpha \\ j \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} k\,l \\ \alpha \end{Bmatrix} = \mathfrak{R}^j_l\,\mathfrak{R}_{km} - \mathfrak{R}^j_m\,\mathfrak{R}_{kl}, \tag{31}$$

$$\frac{\partial}{\partial x^0}\begin{Bmatrix} k\,m \\ j \end{Bmatrix} - \varDelta_m \mathfrak{M}_k^{\;j} = \mathfrak{R}_{km}\mathfrak{P}^j - \mathfrak{R}^j_m\mathfrak{P}_k \tag{30'}$$

und endlich nach einer neuen Summation:

$$\frac{\partial}{\partial x^l}\begin{Bmatrix} k\,\alpha \\ \alpha \end{Bmatrix} - \frac{\partial}{\partial x^\alpha}\begin{Bmatrix} k\,l \\ \alpha \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} l\,\alpha \\ \beta \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} k\,\beta \\ \alpha \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} \alpha\,\beta \\ \beta \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} k\,l \\ \alpha \end{Bmatrix} = \mathfrak{R}^\alpha_l\,\mathfrak{R}_{k\alpha} - |\mathfrak{R}|\,\mathfrak{R}_{kl}, \tag{32}$$

$$\frac{\partial^2 \lg\sqrt{|g|}}{\partial x^k\,\partial x^0} - \varDelta iv_\alpha \mathfrak{M}_k^{\;\alpha} = \mathfrak{R}_{k\alpha}\mathfrak{P}^\alpha - |\mathfrak{R}|\,\mathfrak{P}_k. \tag{33}$$

Wir finden in den Gleichungen das Einsteinsche Gravitationsgesetz. Der Materie-Energie-Tensor, dessen Divergenz identisch verschwinden soll, bekommt damit folgende Gestalt:

$$T_{ik} = \mathfrak{R}^\alpha_i\,\mathfrak{R}_{\alpha k} - |\mathfrak{R}|\,\mathfrak{R}_{ik} - \tfrac{1}{2}\,g_{ik}(\mathfrak{R}_{\alpha\beta}\mathfrak{R}^{\alpha\beta} - |\mathfrak{R}|^2). \tag{34}$$

Die rechten Seiten der Gleichungen (32) und (33) werden in einer weiteren Mitteilung näher untersucht werden; hier beschränken wir uns auf den Fall, daß kein elektromagnetisches Feld vorhanden ist. Wir setzen also zunächst:

$$\Phi_i = 0; \quad h = 1 \tag{35}$$

und im Ausdruck

$$\mathfrak{R}^*_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial x^k} + \frac{\partial \Phi_k}{\partial x^i} - 2\,\Phi_\alpha \begin{Bmatrix} i\,k \\ \alpha \end{Bmatrix}\right) - \frac{1}{2}\frac{\partial g_{ik}}{\partial x^0} = -\frac{1}{2}\frac{\partial g_{ik}}{\partial x^0} \tag{35'}$$

bleibt nur das letzte Glied übrig. Als X^0-Achse ist also die Normale zu der Hyperfläche R_4 $x^0 = x_1^0$ gewählt; die Komponenten $\mathfrak{R}_{ik} = -\frac{1}{2}\frac{\partial g_{ik}}{\partial x^0}$ erhalten dann die übliche Form der Koeffizienten der zweiten fundamentalen Differentialform der Hyperfläche R_4.

In der Raum-Zeit-Welt können wir für einen beliebig gewählten Punkt das „kanonische orthogonale Koordinatensystem" einführen, indem wir die Koordinatenachse in die Hauptrichtungen des Tensors $\mathfrak{R}_{ik}$ legen. Man überzeugt sich leicht aus (34), daß die Hauptrichtungen des Energietensors mit denen des Tensors $\mathfrak{R}_{ik}$ zusammenfallen (die Hauptrichtungen des Tensors g_{ik} sind ja willkürlich zu wählen).

Die Weltlinien der Materie, die nach dem zweiten Newtonschen Bewegungsgesetz der Bedingung

$$T_{i\alpha} Y^\alpha = \mu Y_i; \quad \mu = T_{\alpha\beta} Y^\alpha Y^\beta \tag{36}$$

(Y^i ist die Vierergeschwindigkeit) überall genügen müssen [1]), sind also Krümmungslinien der Raum-Zeit-Welt. Nur in Spezialfällen (z. B. in dem freien Falle, wenn man das eigene Gravitationsfeld und die mit ihm in Verbindung stehenden Spannungen des bewegenden Körpers vernachlässigen kann) sind sie geodätische Linien.

Wir denken dabei die Materie stetig im Raume verteilt. Im Falle einer kompressiblen Flüssigkeit z. B. ist die Hauptrichtung, die der Weltlinie entspricht, eindeutig durch den entsprechenden Hauptwert μ des Energietensors bestimmt. Die drei (einander gleichen) Hauptwerte des „allseitigen Druckes" bestimmen das dreidimensionale Hauptgebiet, den „Raum" im engeren Sinne.

Ist r_4 der erzwungene Krümmungsradius der Weltlinie

$$\frac{1}{r_4} = \mathfrak{R}_{\alpha\beta} Y^\alpha Y^\beta, \tag{37}$$

---

[1]) Vgl. ZS. f. Phys. **39**, 47 u. ff., 1926.

r_1, r_2, r_3 diejenigen der anderen Krümmungslinien, so folgt aus (34), daß

$$\mu = \frac{1}{r_1 r_2} + \frac{1}{r_2 r_3} + \frac{1}{r_3 r_1} \tag{38}$$

ist. D. h. der Skalar der Massendichte ist gleich dem absoluten Krümmungsmaße der in der vierdimensionalen Raum-Zeit-Welt zu der Weltlinie senkrechten dreidimensionalen geodätischen Hyperfläche R_3 (des Raumes im engeren Sinne).

Die Gleichung einer geodätischen Linie der R_5 ist:

$$\sum_{i=0}^{4} \gamma_{ij} \frac{d^2 x^i}{d s^2} + \sum_{\alpha \beta = 0}^{4} \begin{bmatrix} \alpha \beta \\ j \end{bmatrix} \frac{d x^\alpha}{d s} \frac{d x^\beta}{d s} = 0 \tag{39}$$

oder in der Hyperfläche für die Werte $x^0 = x_1^0$; $j = 1, 2, 3, 4$

$$g_{ij} \frac{d^2 x^i}{d s^2} + \Phi_j \frac{d^2 x^0}{d s^2} + \begin{bmatrix} \alpha \beta \\ j \end{bmatrix} \frac{d x^\alpha}{d s} \frac{d x^\beta}{d s} + 2 \mathfrak{M}_{\alpha j} \frac{d x^\alpha}{d s} \frac{d x^0}{d s} + \left(\frac{\partial \Phi_j}{\partial x^0} - \frac{1}{2} \frac{\partial h}{\partial x^j}\right)\left(\frac{d x^0}{d s}\right)^2 = 0. \tag{40}$$

Multipliziert man mit g^{ij} und summiert nach j von 1 bis 4, so bekommt man

$$\frac{d^2 x^i}{d s^2} + \Phi^i \frac{d^2 x^0}{d s^2} + \begin{Bmatrix} \alpha \beta \\ i \end{Bmatrix} \frac{d x^\alpha}{d s} \frac{d x^\beta}{d s} + 2 \mathfrak{M}_\alpha{}^i \frac{d x^\alpha}{d s} \frac{d x^0}{d s} + g^{ij} \left(\frac{\partial \Phi_j}{\partial x^0} - \frac{1}{2} \frac{\partial h}{\partial x^j}\right)\left(\frac{d x^0}{d s}\right)^2 = 0. \tag{41}$$

Hier ist die Bogenlänge ds der geodätischen Linie als Parameter genommen worden. Führen wir nun nach (1) die Projektion $d\tau$ dieser Bogenlänge auf die Hyperfläche $x_0^0 = x_1^0$ als neuen Parameter ein, so daß

$$\frac{d x^i}{d s} = \frac{d x^i}{d \tau} \frac{d \tau}{d s}; \quad \frac{d^2 x^i}{d s^2} = \frac{d^2 x^i}{d \tau^2}\left(\frac{d \tau}{d s}\right)^2 + \frac{d x^i}{d \tau} \frac{d^2 \tau}{d s^2} \tag{42}$$

ist, so wird

$$\frac{d^2 x^i}{d \tau^2} + \Phi^i \frac{d^2 x^0}{d \tau^2} + \frac{d^2 \tau}{d s^2}\left(\frac{d x^i}{d \tau} + \Phi^i \frac{d x^0}{d \tau}\right)\left(\frac{d s}{d \tau}\right)^2 + \begin{Bmatrix} \alpha \beta \\ i \end{Bmatrix} Y^\alpha Y^\beta + 2 \mathfrak{M}_\alpha{}^i Y^\alpha \frac{d x^0}{d \tau} + g^{i\alpha}\left(\frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x^0} - \frac{1}{2} \frac{\partial h}{\partial x^\alpha}\right)\left(\frac{d x^0}{d \tau}\right)^2 = 0 \tag{43}$$

$\left(\text{hier ist } Y^i = \frac{d x^i}{d \tau}\right)$.

Die Projektion dieser geodätischen Linie in der vierdimensionalen Raum-Zeit-Welt braucht nicht geodätisch zu sein. Wir wollen zulassen, daß die Weltlinie eines elektrisch geladenen Massenpunktes, der sich frei (daher nur unter Einwirkung Gravitations- und elektromagnetischer Kräfte) bewegt, eine solche Parallelprojektion darstellt.

Das Verhältnis seiner Ladung zur Masse muß somit

$$\frac{e}{m} = \frac{d x^0}{d \tau} \tag{44}$$

gesetzt werden.

Da wir keine elektromagnetischen Kräfte außer der Lorentzschen Kraft $2 e \mathfrak{M}_{\alpha i} Y^\alpha$ kennen, müssen wir erwarten, daß das letzte Glied, das $\left(\frac{e}{m}\right)^2$ proportional ist, wegen seiner verschwindenden Kleinheit nicht beobachtbar ist. Wir sind ja frei darin, die Einheit für die X^0-Komponente so zu wählen, daß in der Gleichung (43) $\frac{e}{m} \ll 1$ wird. Vielleicht können wir aber seinen Einfluß in der Mechanik der Elektronen, wo das e/m große Werte hat, suchen. Es bleibt noch das unbekannte Glied

$$\Phi^i \frac{d^2 x^0}{d \tau^2} + \frac{d^2 \tau}{d s^2} \left(\frac{d s}{d \tau}\right)^2 \left(\frac{d x^i}{d \tau} + \Phi^i \frac{d x^0}{d \tau}\right) \tag{45}$$

übrig.

Aus (1) und (2) bekommen wir folgende Ausdrücke:

$$\left(\frac{d s}{d \tau}\right)^2 = 1 + h \left(\frac{d x^0}{d \tau}\right)^2 + \Phi_\alpha \frac{d x^\alpha}{d \tau} \frac{d x^0}{d \tau}, \tag{46}$$

$$\frac{d^2 s}{d \tau^2} = \frac{1}{2} \frac{d \tau}{d s_1} \left(2 h \frac{d x^0}{d \tau} \frac{d^2 x^0}{d \tau^2} + \left(\frac{d x^0}{d \tau}\right)^2 \frac{d h}{d \tau} + \Phi_\alpha \frac{d x^\alpha}{d \tau} \frac{d^2 x^0}{d \tau^2} + \frac{d x^0}{d \tau} \frac{d}{d \tau}\left(\Phi_\alpha \frac{d x^\alpha}{d \tau}\right)\right). \tag{47}$$

Da

$$\frac{d^2 \tau}{d s^2} = -\left(\frac{d \tau}{d s}\right)^3 \frac{d^2 s}{d \tau^2}$$

ist, folgt für (45):

$$\Phi^i \frac{d}{d \tau}\left(\frac{e}{m}\right) - \frac{1}{2}\left(Y^i + \frac{e}{m} \Phi^i\right)\left(1 + \frac{e}{m} \Phi_\alpha Y^\alpha + h \left(\frac{e}{m}\right)^2\right)^{-1} \left(\frac{e}{m} \frac{d}{d \tau} (\Phi_\alpha Y^\alpha) + \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{d h}{d \tau} + \left(\Phi_\alpha Y^\alpha + \frac{e}{m} 2 h\right) \frac{d}{d \tau} \frac{e}{m}\right). \tag{48}$$

Wenn wir

$$\frac{d}{d \tau} \frac{e}{m} = \frac{d^2 x^0}{d \tau^2} = 0 \tag{49}$$

annehmen und die Glieder, die $\left(\frac{e}{m}\right)^2$ proportional sind, vernachlässigen, so vereinfacht sich (48) und die Gleichung der Weltlinie wird:

$$\frac{d^2 x^i}{d\tau} + \left\{ \begin{matrix} \alpha\beta \\ i \end{matrix} \right\} Y^\alpha Y^\beta + \frac{e}{m}\left(2\, Y^\alpha \mathfrak{M}_\alpha{}^i - \frac{1}{2} Y^i \frac{d}{d\tau}(\Phi_\alpha Y^\alpha)\right) = 0 \quad (50)$$

[die Ableitung $\frac{d}{d\tau}(\Phi_\alpha Y^\alpha)$ gibt die Veränderung der elektromagnetischen Größe $(\Phi_\alpha Y^\alpha)$ längs der Weltlinie des Massenpunktes an].

Wenn man für die Lorentzsche Kraft den Ausdruck

$$F_i = e\left(2\, Y^\alpha \mathfrak{M}_{\alpha i} - \frac{1}{2} Y_i \frac{d}{d\tau}(\Phi_\alpha Y^\alpha)\right) \quad (51)$$

annehmen darf, so scheint es uns, daß eine experimentelle Auffindung des zweiten Gliedes sehr schwierig, aber vielleicht nicht unmöglich ist.

Unregelmäßige Intensitätsschwankungen der Höhenstrahlung in geringer Seehöhe.

Von **L. Myssowsky** und **L. Tuwim** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1926.)

Messungen der Höhenstrahlung wurden mit dem Kolhörsterschen, in der Tiefe von 102 cm in Wasser gehaltenen Elektroskop während 8 Tagen an einer 4,7 m tiefen Stelle des Newadelta ausgeführt. Es wurde dabei gefunden, daß die Strahlungsintensität von Tag zu Tag, und zwar symmetrisch zum Atmosphärendruck schwankt. Ein Vergleich der berechneten Werte mit den experimentell erhaltenen zeigt, daß die beobachteten Intensitätsschwankungen der Höhenstrahlung durch Änderung der Absorption kosmischer Strahlen in der Atmosphäre bei Luftdruckschwankungen erklärt werden können.

Die Frage nach den Intensitätsschwankungen der Höhenstrahlung in geringer Seehöhe hat schon kurz nach der Entdeckung der Strahlung Aufmerksamkeit erregt. So beobachtete Gockel[1]) im Jahre 1915 in den Alpen bei 2200 m Höhe wesentlich größere Schwankungen der durchdringenden Strahlung, als unter ganz gleichen Verhältnissen in der Ebene. Die Schwankungen waren dabei vollkommen unregelmäßig, so daß die Intensität der Strahlung sich von Tag zu Tag änderte. Zu denselben Resultaten kam auch Oberguggenberger[2]) im Jahre 1923. Andererseits beobachtete Kolhörster[3]) in den Jahren 1923 und 1924 am Jungfraujoch über Gletschereis „regelmäßige, die Meßfehlergrenze eben überschreitende Schwankungen der Höhenstrahlung, deren Amplitude etwa 15 Proz. des Mittelwertes der Strahlung betrug“ [4]). Es wurde für diese letzteren, regelmäßigen Schwankungen eine zulässige Erklärung durch Erddrehung und ungleichmäßige Verteilung der Strahlung im Weltraum gegeben. Dagegen konnte man die unregelmäßigen Schwankungen, wie es auch Kolhörster[4]) in seinem letzten Bericht erwähnt, nur auf Instrumentfehler zurückführen.

Man kann aber auf Grund unserer Untersuchungen über die Absorption[5]) und Herkunft[6]) der Höhenstrahlung berechnen, daß im Meeresniveau gewöhnliche Atmosphärendruckänderungen merkliche Intensitätsschwankungen der Höhenstrahlung hervorrufen müssen. Die Entwicklung nämlich

---

[1]) Phys. ZS. **16**, 345, 1915.
[2]) Wien. Ber. **132** [2a], 59, 1923.
[3]) Berl. Ber. 1923, S. 366; 1925, S. 120.
[4]) Naturwiss. **14**, 313, 1926.
[5]) ZS. f. Phys. **35**, 299, 1925.
[6]) Ebenda **36**, 615, 1926.

des die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Gesamtabsorption in der Atmosphäre darstellenden Ausdruckes $J_{\vartheta = 90^0} = \frac{1}{2} J f\, (\mu_{\text{Luft}} H)$[1]), wo anstatt der Höhe der „homogenen“ Atmosphäre H der Luftdruck $p + \delta$ eingeführt wird (aus der Beziehung $H \varrho_{\text{Luft}} = 0{,}1\, p\, \varrho_{\text{Hg}}$, wo ϱ die Dichte ist), nach steigenden Potenzen der Luftdruckschwankung δ zeigt[2]), daß für geringe Barometerstandsänderungen die Größe der Intensitätsschwankungen für 1 mm Druckänderung $0{,}47 \pm 0{,}03$ Proz. des Mittelwerts der Strahlungsintensität am Beobachtungsort sein muß, wenn μ_{H_2O} gleich $(2{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}\,\text{cm}^{-1}$ ist, wie es aus unseren Richtungsversuchen folgt. Wahrscheinlich wurden solche Schwankungen noch im Jahre 1910 von Simpson und Wright[3]) während einer Kreuzfahrt durch den Atlantischen Ozean bis in die Südsee beobachtet. Sie fanden, solange sie weit vom Lande entfernt waren, auf hoher See im Schiffe einen Einfluß des Barometerstandes auf die durchdringende Strahlung, nämlich eine schwache Zunahme der Strahlung bei niederem Luftdruck, sonst aber keine anderen örtlichen und zeitlichen Schwankungen. Es wurde aber von ihnen für diese Erscheinung keine Erklärung gegeben, da zu jener Zeit die Höhenstrahlung noch unbekannt war.

Um Schwankungen nur der Höhenstrahlung zu beobachten, versuchten wir zur Beseitigung der Erd- und Luftstrahlung mit ihren Schwankungen unser Instrument im Freien mit mindestens 1 m Wasser allerseits zu umgeben. Die für diese Versuche gewählte Beobachtungsstelle befand sich in Leningrad in einem Arm der Newa, der kleinen Newka, am östlichen Ende der Insel Krestowsky in einer an der Mündung des Flusses Krestowka gelegenen Schwimmschule, 9 und 150 m von den Ufern entfernt. Am diesseitigen Ufer standen zwei große Ziegelgebäude, welche Winkel von etwa 77°, 16° in horizontaler und 35°, 31° in vertikaler Richtung abschirmten. Außerdem waren an den beiden Ufern weitere Häuser spärlich zerstreut, deren nächstes aber schon einen vertikalen Winkel von nur 15° vom Elektroskop aus bildete. Der Apparat war in der Mitte einer fast ganz versenkten, 6 m breiten, 4 m tiefen und 60 m langen verankerten Barke angebracht. Die Wassertiefe betrug 4,7 m. Die Versuchsanordnung ist in der Fig. 1 abgebildet. Das Instrument war durch eine mit einem

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 615, 1926.

[2]) Am leichtesten ist diese Zerlegung bei Benutzung der Beziehungen $f(x) = e^{-x} + x\,Ei(-x)$ und $\frac{d\,Ei(-x)}{dx} = \frac{e^{-x}}{x}$ auszuführen (L. V. King, Phil. Mag. **23**, 245, 1912), woraus folgt, daß $f(x+h) = f(x)\left[1 + h\,\frac{Ei(-x)}{f(x)}\right] + \cdots$

[3]) Proc. Roy. Soc. **85**, 175, 1911.

kleinen Schloß jedesmal zwischen denselben Gliedern geschlossene eiserne Kette, welche den Balken BB' an der Rinne CC' umschlang, bei allen Messungen in genau derselben Tiefe, nämlich 102 cm unter dem Wasser gehalten. Die Kette war durch die Schlinge O am Ende der drei Stahltrossen (s. Fig. 1) durchgezogen. Durch die Seile I, II, III wurde vom Bord aus der Balken mit dem Elektroskop an einer bestimmten Stelle in der Mitte der Barke angebracht. Das Gegengewicht G diente zum Aufrechterhalten des Instruments im Wasser. Die Wasseroberfläche in der Barke blieb ruhig, selbst wenn in der Newka merkliche Wellen waren. Auch die Strömung war an der Beobachtungsstelle durch die Wände der Barke

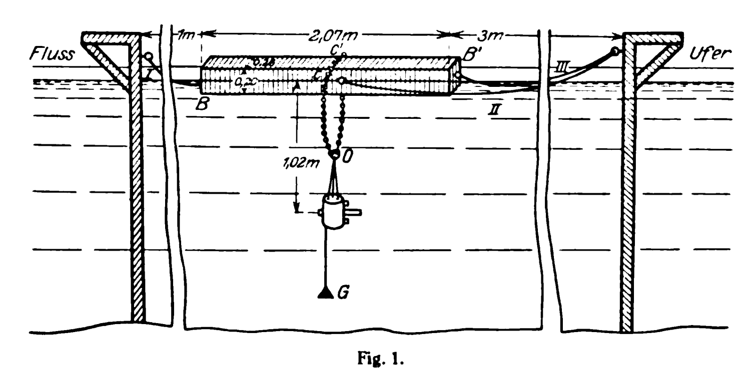


Fig. 1.

zurückgehalten. Die Wassertemperatur betrug 8 bis 10° C. Bei den Messungen befand sich das Kolhörstersche Elektroskop, welches hier mit seiner kleineren Empfindlichkeit[1]) arbeitete, an Nachmittagsstunden jedesmal im ganzen während 9 bis 11 Stunden im Wasser. Die Ablesungen wurden in Intervallen von 4 bis 6 Stunden am Bord der Barke ausgeführt. Die Verweilzeit in der Luft zwischen aufeinanderfolgenden Ablesungen dauerte 3 bis 4 Minuten. Die entsprechende Korrektur — 0,35 ist ebenso, wie bei unseren Onegaseeversuchen[1]), in die in der Tabelle stehenden Mittelwerte der Stromstärke schon eingeführt. Die abschirmende Wirkung der an den Ufern gelegenen Gebäude war gering, wie ihre Berechnung auf Grund der oben gegebenen Winkel ergibt; es zeigt sich nämlich, daß in der Barke die Stromstärken nur um den Wert $0,8 \pm 0,2$ vermindert werden, daß also im Freien in derselben Tiefe bei 760 mm Luftdruck die Stromstärke $76,8 \pm 0,2$ (siehe Tabelle) sein würde, während man aus unseren Onegaseedaten[1]) 77 ± 2 erhält, wenn die Strahlungsintensität,

---

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 299, 1925.

welche der Tiefe von 1 m unter Wasser entspricht, nach unseren Richtungsversuchen[1]) interpoliert wird. Die Barometerstandsangaben $\bar{p}$ sind als über die Meßdauer erstreckte arithmetische Mittelwerte aus den stündlichen Angaben der mit einem Quecksilberbarometer kontrollierten Barographenkurve des 5,0 km südlicher in derselben Höhe gelegenen zentralen Geophysikalischen Observatoriums erhalten, weil in unserem Falle auch durch eine solche Mittelwertbildung nur unmerkliche Abweichungen von den entsprechenden Flächenintegralen $\bar{p} = \frac{1}{T}\int_0^T p\,dt$, wo T die Meßdauer ist, entstehen können. Die Luftdruckextreme der Tabelle beziehen sich auf dieselben Zeitdauern. Dieselben Luftdruckmittel $\bar{p}$ gelten für alle zum Elektroskop gelangenden Strahlen, praktisch unabhängig von deren Richtung, was aus den Angaben der Wetterwarte des Forstinstituts (8,9 km im Nordosten vom Observatorium und bei 20 m Seehöhe), wo das Barometer an Nachmittagsstunden zweimal abgelesen wurde, folgt. Es zeigt sich nämlich, daß nach Reduktion auf gleiches Niveau der größte bei den Einzelwerten beobachtete Luftdruckunterschied zwischen den beiden Orten sich zu 0,5 mm ergibt, während schon die Mittel aus den zwei Ablesungen höchstens um 0,3 mm voneinander abweichen, so daß die Luftdruckkurve, abgesehen von einer geringen zeitlichen Verschiebung, an beiden Stellen nahezu dieselbe zu sein scheint.

Die Ergebnisse der Messungen.

1926	Barometerstand			Stromstärke J
	Mittelwert $\bar{p}$	Extreme		
		Maximum	Minimum	
21. Mai	765,0	766,3	764,4	74,8
22. "	763,4	764,1	763,1	75,3
24. "	758,9	759,4	758,3	76,0
3. Juni	763,4	764,0	762,9	75,1
4. "	763,2	763,6 ± 0,1	762,9 ± 0,1	75,3 ± 0,1
8. "	755,0	756,3	754,2	77,4
9. "	760,9	762,2	760,0	76,1
11. "	764,8	765,3	764,5	75,0

Wenn auf der Abszissenachse die Luftdruckmittel $\bar{p}$, auf der Ordinatenachse die entsprechenden Stromstärken J aufgetragen werden, so zeigt sich hieraus, daß die erhaltene Kurve eine merklich geneigte gerade Linie

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 615, 1926.

ist (Fig. 2). Nach Abzug von allen Stromstärken der aus den Onegaseeversenkungen erhaltenen Konstante $J_{\infty} = 44 \pm 1$ [1]) erhält man aus der Neigung dieser Geraden für die relative Größe der Intensitätsschwankung auf 1 mm Luftdruckänderung 0,7 Proz., einen Wert, welcher von derselben Größenordnung wie der oben berechnete (0,47 ± 0,03 Proz.) ist.

Die hier beschriebenen Intensitätsschwankungen zeigen, daß bei vielen Versuchen über die Höhenstrahlung, welche heutzutage ausgeführt werden, die Atmosphärendruckschwankungen zu berücksichtigen sind. Die Frage, welchen Einfluß diese Schwankungen bei den oben erwähnten, von Kolhörster beobachteten Intensitätsschwankungen der Höhenstrahlung am Jungfraujoch ausüben, bleibt offen, da keine Barometerangaben bei diesen Messungen vorliegen. Bei seinen Messungen der durchdringenden Strahlung über Land in Waniköi [2]) aber kommen Schwankungen der Höhenstrahlung infolge Atmosphärendruckänderungen nicht in Betracht. Die dort beobachteten Schwankungen der durchdringenden Strahlung, welche „spiegelbildlich" zum täglichen Barometergang verlaufen, also ebenso, wie sich die von uns gefundenen Schwankungen der Höhenstrahlung geführt hatten, sind jedoch von einer ganz anderen Größenordnung.

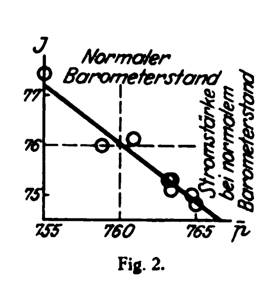


Fig. 2.

Leningrad, Radiuminst. d. Akad. d. Wissensch., 11. Juli 1926.

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 303, 1925.
[2]) Ebenda **11**, 385, 1922.

Zur Frage des Widerspruches zwischen der klassischen Mechanik und Erfahrung bei Wärmestrahlung.

Von **Z. Klemensiewicz** in Lwów.

(Eingegangen am 19. Juli 1926.)

Es werden die von Rayleigh und Jeans einerseits, von Lorentz andererseits gemachten Anwendungen der klassischen Mechanik und Elektrodynamik auf zwischen spiegelnden Wänden eingeschlossene Strahlung untersucht und, teilweise in Anlehnung an Smekal, gezeigt, daß diese Anwendungen nicht als Beweis gelten können, daß die klassische Theorie bei Betrachtung der Strahlungserscheinungen schon dort versagt, wo nur reine Strahlung, ohne Materie, in Betracht kommt.

Es gilt allgemein als erwiesen, daß eine Anwendung der klassischen Mechanik und Elektrodynamik auf reine Strahlung im Raume unbedingt zu der Rayleighschen Strahlungsformel, also zum Widerspruch mit der Erfahrung führt. Dieser Beweis schien auf zwei Wegen erbracht worden zu sein.

1. Es haben erstens Rayleigh und Jeans[1]) gezeigt, daß sich bei einem von elektrischen Wellen erfüllten Äthervolumen die Zahl der möglichen, zwischen ν und $\nu + d\nu$ gelegenen Hauptschwingungen zu $\frac{\nu^2 d\nu}{\pi^2 c^3}$ berechnet.

Wenn man nun einer jeden Hauptschwingung den „vom Äquipartitionsprinzip geforderten" Energiewert kT beilegt, so gelangt man auf bekanntem klassisch elektrodynamischen Wege zur Rayleigschen und nicht zur Planckschen Strahlungsformel.

Man muß sich jedoch fragen, ob wirklich die klassische Mechanik für eine jede Hauptschwingung im Äther Äquipartition verlangt. Nach der von H. A. Lorentz gegebenen Formulierung[2]) lautet das Äquipartitionsprinzip folgendermaßen: Wenn zwei Körper oder zwei Systeme, die imstande sind, Wärme untereinander auszutauschen, die Eigenschaft haben, daß für jeden derselben die kinetische Energie sich aus lauter Summanden von der Form $\frac{1}{2} a \dot{q}^2$ zusammensetzt (wo $\dot{q}$ eine Geschwindigkeit im Sinne von Lagrange ist), deren Anzahl der Zahl der Freiheitsgrade entspricht, so erfordert das thermische Gleichgewicht, d. h. Temperaturgleichheit der beiden Systeme, daß ihre kinetischen Energien der Anzahl der Freiheitsgrade proportional seien. Solange man aber auf dem Boden der klassischen Theorie bleibt, muß man isolierte elektromagnetische Wellen im Raume als zum Wärmeaustausch unfähig

[1]) J. Jeans, Phil. Mag. **10**, 91, 1905.
[2]) H. A. Lorentz, Rapport Congrès Solvay 1911.

betrachten. Ein solcher ist eben nur durch Vermittlung von absorbierender und emittierender Materie möglich.

Die Anwendung des Äquipartitionsprinzips auf reine Strahlung ist also par definitionem unberechtigt und somit der ganze Beweis hinfällig.

2. Zweitens hat H. A. Lorentz[1]) für den Fall einer zwischen spiegelnden Wänden eingeschlossenen beliebigen Strahlung das Schwankungsquadrat nach klassischen Methoden zu $\frac{c^3}{8\pi\nu^2 d\nu}\cdot\frac{E^2}{V}$ berechnet, während man, von der Planckschen Strahlungsformel ausgehend, zu einem um $h\nu E$ größeren Ausdruck gelangt. Nun hat aber jüngstens Smekal[2]) gezeigt, daß dieses Resultat nicht etwa von einem grundsätzlichen Mangel der klassischen[3]) Theorie herrührt, sondern mit den von Lorentz postulierten ideal spiegelnden Wänden zusammenhängt, die eben nicht imstande sind, den Energieaustausch zu besorgen, zu dem auch die Schwingungen im Raume an sich unfähig sind. Die Plancksche Strahlungsformel und der daraus folgende Schwankungswert haben aber nur für natürliche, d. h. elementar ungeordnete, im stetigen Energieaustausch begriffene Hohlraumstrahlung Geltung.

Wir sehen also, daß in beiden Fällen der vermeintliche Widerspruch zwischen der klassischen Theorie und der Erfahrung seinen Grund darin findet, daß die Theorie mit einer idealen, geordneten Strahlung rechnet, während die Messungen natürliche, ungeordnete Strahlung zum Gegenstand haben. Wir haben den regelrechten Fall einer quaternio terminorum vor uns!

Die an die Spitze gestellte Behauptung, daß die klassische Mechanik und die Elektrodynamik, auf reine Strahlung angewendet, zum Widerspruch mit der Erfahrung führen muß, darf somit als unbewiesen abgelehnt werden. Dies ist aber darum sehr wichtig, weil ein Festhalten an dieser Behauptung uns folgerichtig nötigen müßte, das Wesen der Quanten als durch eine Eigenschaft der strahlenden Energie, wenn nicht sogar des Raumes, bedingt aufzufassen, während uns sonst die andere, für die meisten leichter annehmbare Alternative freisteht, das Quantenrätsel als mit dem Aufbau der Materie zusammenhängend anzusehen.

Lwów, I. Physik. Institut der technischen Hochschule.

---

[1]) H. A. Lorentz, Les Théories statistiques en Thermodynamique, Leipzig 1916, S. 72 und Note IX.

[2]) A. Smekal, ZS. f. Phys. **37**, 321, 1926.

[3]) In den vorstehenden Zeilen wird durchweg als „klassische Theorie" die „alte" Mechanik und Elektrodynamik verstanden, während Smekal mit der Bezeichnung klassisch die „ältere" Quantenstatistik meint.



Einige Bemerkungen zur Heisenbergschen Quantenmechanik.

Von N. v. Raschevsky in Pittsburgh, Pa.

(Eingegangen am 21. Juli 1926.)

Eine konsequente Durchführung der Quantenmechanik unter Festhaltung an dem Prinzip, daß nur prinzipiell beobachtbare Größen in die Theorie einzuführen sind, führt zur Auffassung, daß dem Raume und der Zeit nur ein gewissermaßen statistischer Sinn zuzuschreiben ist, und innerhalb eines oder sogar nur weniger Atome ihnen jede physikalische Bedeutung abzusprechen ist.

Die Richtung, in welcher die von W. Heisenberg[1]) begründete und von anderen[2]) erweiterte und erfolgreich weitergeführte Quantenmechanik sich entwickeln wird, kann kaum zurzeit sicher vorausgesehen werden. Von der ursprünglichen Heisenbergschen Form, deren Grundtendenz war, nur prinzipiell beobachtbare Größen bei der Beschreibung von Atomvorgängen zu benutzen, sind schon bald M. Born und N. Wiener[3]) etwas abgewichen, indem ihre Darstellung gewissermaßen eine Interpretierung der atomaren Vorgänge als eigenartiger Bewegungen zuläßt. Dadurch wird etwas an Anschaulichkeit gewonnen, jedoch auch ein prinzipiell unbeobachtbares Element in die Theorie eingeführt.

Noch mehr weicht in dieser Richtung von Heisenberg die interessante Darstellung von P. A. M. Dirac[4]) ab, obwohl sie rein formal im großen und ganzen zu denselben Endergebnissen führt.

Und endlich stellt E. Schrödinger fest, daß seine Theorie[5]), welche aus vollständig anschaulichen Kontinuumsvorstellungen ausgeht, auch zu gleichen Endergebnissen führt wie die Heisenbergsche Theorie, und daß sogar, was die dem Experiment zugänglichen Ergebnisse betrifft, eine formelle Gleichwertigkeit der beiden Theorien besteht[6]).

---

[1]) ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925.

[2]) M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. **34**, 858, 1925 (zitiert als I); M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ebenda **35**, 557, 1926 (zitiert als l. c. II); M. Born und N. Wiener, ebenda **36**, 174, 1926; W. Pauli jr., ebenda S. 336; L. Brillouin, C. R. **182**, 374, 1926; Lucy Mensing, ZS. f. Phys. **36**, 814, 1926.

[3]) l. c.

[4]) Proc. Roy. Soc. (A) **109**, 642, 1925; **110**, 561, 1926; **111**, 405, 1926.

[5]) Ann. d. Phys. **79**, 273 und 489, 1926.

[6]) Ebenda, S. 734.

In einer Atomtheorie, die konsequent an der Forderung festhält, nur prinzipiell beobachtbare Größen zu gebrauchen, dürfen überhaupt keine räumlichen und zeitlichen Relationen vorkommen. Was uns in den Atomvorgängen prinzipiell zugänglich ist, sind solche Größen, wie das magnetische bzw. elektrische Moment des Atoms, die Intensitäten der emittierten Spektrallinien und vor allem die „Vakuumwellenlängen" derselben. Von „Frequenzen" wollen wir ganz absichtlich nicht sprechen, da diese nie direkt beobachtbar sind, sondern sich nur aus der Relation $\nu = c\lambda$ (c = Lichtgeschwindigkeit, λ = Wellenlänge) berechnen[1]), und dabei ist, streng genommen, c selbst eine „prinzipiell unmeßbare Größe"[2]).

Zwischen diesen Größen bestehen gewisse rein algebraische Relationen, deren Gesamtheit eine derartige Atomtheorie bildet.

Und in der Tat genügt die Heisenberg-Born-Jordansche Theorie dieser Forderung. Deren „Bewegungsgleichungen" sind nichts anderes als eine symbolische Darstellung eines Systems von unendlich vielen algebraischen Gleichungen mit unendlich vielen Unbekannten. Daß die Zeit dabei gar keine Rolle spielt, und die Zeitdifferentiation auch nur rein äußerlich eingeführt ist, um eine formelle Ähnlichkeit mit den klassischen Bewegungsgleichungen zu erzielen, hat übrigens schon K. Lanczos[3]) ausdrücklich betont. Von dem hier vertretenen Standpunkte aus wäre es überhaupt zweckmäßiger, anstatt Gl. (35), l. c. I die folgende zu schreiben:

$$2\pi i c(\boldsymbol{\lambda q}) = \frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}}, \quad 2\pi i c(\boldsymbol{\lambda p}) = -\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{q}}, \tag{1}$$

wo $(\boldsymbol{\lambda q})$ eine Matrix mit den Komponenten

$$(\lambda q)(m, n) = \lambda(m, n)\, q(m, n) \tag{2}$$

bedeutet.

Zusammen mit der Vertauschungsrelation

$$\boldsymbol{pq} - \boldsymbol{qp} = \frac{h}{2\pi}\boldsymbol{1} \tag{3}$$

haben wir die unendlich vielen algebraischen Gleichungen zur Bestimmung von $\lambda(m, n)$, $q(m, n)$ und $p(m, n)$. Die $q(m, n)$ sind für $m \neq n$ in bekannter Weise mit den Intensitäten verknüpft, während deren Diagonalglieder $q(n, n)$ als den im n-ten Zustande sich befindenden Atom entsprechenden elektrischen Momenten proportionale Größen aufzufassen sind.

---

[1]) Vgl. dazu die interessanten Überlegungen von N. Campbell, Phil. Mag. (7) 1, 1106, 1926, mit welchen diese Notiz einige Berührungspunkte hat.

[2]) N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. 14, 107, 1923.

[3]) ZS. f. Phys. 35, 812, 1926.

Die Diagonalmatrizen

$$\sum_k (p_{ky} q_{kz} - q_{ky} p_{kz})$$

ergeben den Zusammenhang mit dem magnetischen Moment des Atoms.

Fassen wir nun eine „anschauliche“ Theorie ins Auge, etwa die Schrödingersche, so sehen wir, daß diese mit wirklichen Differentialgleichungen operiert, was schon allein ein prinzipiell unbeachtbares Element einführt. Wo es aber auf direkten Vergleich mit der Erfahrung ankommt, da treten nur endliche Größen ins Spiel, welche als Resultat der Integration der Differentialgleichungen hervorgehen. Zwischen diesen endlichen Größen bestehen natürlich nur noch rein algebraische Relationen, welche man vom Standpunkte der „reinen Naturbeschreibung“ aus auch direkt, ohne Benutzung der Differentialgleichungen, aus welchen sie entspringen, aufstellen könnte.

Darin erblicken wir ganz allgemein den echten Grund des Zusammenhanges zwischen einer „Kontinuums-“ und einer „Diskontinuumstheorie“, ein Zusammenhang, welcher im Spezialfall der Heisenbergschen und der Schrödingerschen Theorie von letzterem mathematisch eingehend untersucht worden ist.

Während aber eine „anschauliche Kontinuumstheorie“ auch einen kontinuierlichen Übergang zu den makroskopischen Gesetzen gestattet, ist dies im Falle einer rein beschreibenden Theorie nicht der Fall. In der Tat fehlt den Heisenbergschen Gleichungen, insbesondere wenn sie in der hier vorgeschlagenen Form geschrieben werden, jedes räumliche und zeitliche Element. Will man auf Grund solcher Relationen eine Gesamtphysik aufbauen, so wird man wohl fragen: Wo greifen denn die tatsächlich beobachtbaren räumlichen Koordinaten und die Zeit ein?

Um diese Frage zu beantworten, fassen wir eine andere ins Auge. Wir fragen nämlich: Wie unterscheiden wir zwei in physikalischer Hinsicht identische Atome? Die Antwort lautet offenbar: durch die Verschiedenheit ihrer räumlichen Lage, oder durch ihre gegenseitige Entfernung. Es kommt also schon bei mindestens zwei Atomen der Raumbegriff zum Vorschein. Es wäre daher sehr naheliegend, etwa so fortzufahren: man beachte, daß zwei Atome jedenfalls miteinander durch gegenseitige Kraftwirkungen verbunden sind, wie klein auch diese Kraftwirkungen sein mögen. Sie besitzen eine gegenseitige Energie. Für ein einziges Atom ist seine Energie eine Funktion der q und p. Nun könnte man sagen, daß wir ein dynamisches System als aus zwei Atomen bestehend auffassen, wenn deren Energie W solch eine Funktion von etwa

$2n + 3$ Koordinaten q ist, daß sie sich in drei Anteile zerlegt, W_1, W_2, W_{12}, von welchen W_1 nur von den Koordinaten $q_1 \dots q_n$, W_2 nur von den $q_{n+1} \dots q_{2n}$ und W_{12} von q_{2n+1}, q_{2n+2}, q_{2n+3} abhängt, und dabei W_1 und W_2 dieselbe Gestalt haben. Dann konnte man W_1 und W_2 als die innere Energie zweier Atome von je n Freiheitsgraden deuten, und W_{12} als die gegenseitige Energie. Die Diagonalglieder von q_{2n+1}, q_{2n+2}, q_{2n+3} würden dann als die Komponenten der zu einem gewissen Werte der gegenseitigen Energie zugehörigen räumlichen Entfernung zu deuten sein. Ist dagegen solch eine Zerlegung von W unmöglich, so gibt es keinen Grund, das System als aus zwei Atomen bestehend zu betrachten, und wir sprechen von einem Atom bzw. Molekül von $2n + 3$ Freiheitsgraden [1]).

Doch kann dies kaum als ein Ausweg betrachtet werden. Erstens ist es fraglich, ob solch eine Zerlegung in drei Anteile überhaupt eindeutig ist. Zweitens, und das ist von dem hier angenommenen Standpunkte aus wichtig, kann man kaum die Entfernung von zwei Atomen als prinzipiell beobachtbar ansehen.

Und drittens bleiben die Schwierigkeiten mit der Einführung des Zeitbegriffs bestehen. Denn wollte man die Zeit als einen kontinuierlichen Parameter definieren, dessen Werten bestimmte $q(n, n)$ der gegenseitigen Lage der Atome entsprechen, so würde man, um ein eindeutiges Bild der Bewegung zu erhalten, annehmen müssen, daß nur Sprünge um eine Quantenzahl $n \rightarrow n \pm 1$ möglich sind, und daß ein Sprung $n \rightarrow m$ als Summe solcher Einzelsprünge zustande kommt. Dies ist offenbar unhaltbar.

Der einzige Ausweg scheint aber dann der zu sein, den Begriffen von Raum und Zeit eine Art statistischer Auffassung zuzuschreiben. Dies sollen „physikalische" Größen sein, welchen nur bei einer sehr großen Zahl der Atome ein Sinn zukommt, wie etwa dem Drucke in der kinetischen Theorie. Dabei aber bedarf noch der Ausdruck „Zahl der Atome" einer Betrachtung, da es sich keineswegs mehr um eine abzählbare Menge von räumlichen Gegenständen handeln kann. Doch ist hier die Schwierigkeit nur scheinbar.

Man kann (dies darf gewissermaßen als Erfahrungstatsache angesehen werden) irgend einen Parameter so wählen, daß er stets ein ganzes Vielfaches einer Größe x ist. (Etwa Masse eines chemisch einfachen Körpers.)

---

[1]) Von einer räumlichen Trennung der Atome im Molekül darf man natürlich nicht reden.



Dann definiert man die Größe x als einem Atome angehörende (Atommasse) und sagt, daß n Atome vorhanden sind, wenn der Wert der beobachteten Größe nx gefunden wird[1]).

Sind also zwei oder mehrere Gruppen von gleichartigen Atomen vorhanden, von welchen jede eine große Anzahl von Atomen enthält, so sehen wir, daß diese Gruppen jedoch allgemein verschieden sind. Und diese Verschiedenheit drücken wir aus, indem wir von der gegenseitigen Entfernung der Gruppen reden. Sind alle gegenseitigen Entfernungen gleich Null, so werden alle Gruppen von gleichartigen Atomen überhaupt identisch, es ist dann nur eine Gruppe beobachtbar. Die kontinuierlich sich ändernde Entfernung kann ihrerseits als Funktion eines Parameters, der Zeit, aufgefaßt werden. So entstehen die makroskopischen Bewegungsgleichungen, welche Differentialgleichungen sind, und welchen nur ein statistischer Sinn zukommt.

Aus solch einer Physik sind alle „unbeobachtbaren" Größen verbannt. Und es scheint die Forderung solcher Verbannung konsequent eben auf eine derartige Auffassung zu führen, welche noch mehr unserer Denkgewohnheit widerspricht, als die Heisenbergsche Matrizenmechanik selbst.

Es sei bemerkt, daß von diesem Standpunkt aus die Gitterkonstante eines Kristalls keineswegs als räumliche Größe zu deuten ist, sondern nur als Diagonalwert eines der q, welche ja noch keine räumliche Größen sind. Nur dem Kristall als Ganzem kommen räumliche Abmessungen zu.

Kann man nicht mehr von anschaulichen Bewegungen der Elektronen im Atom reden, so müssen offenbar in der Matrizenmechanik auch „Schwingungen" der Atome im Gitter keinen Platz finden.

In der bisherigen Entwicklung der Quantenmechanik wurde die Frage der Strahlung und insbesondere die der Interferenz nicht berührt. Der von M. Born und P. Jordan vorgeschlagene Versuch, die Maxwellschen Gleichungen in Matrizenform zu behalten, erscheint bei einer konsequenten Durchführung des Heisenbergschen Gedankens kaum richtig zu sein. Vielmehr würde man nach dem Vorgang von G. Wentzel[2]) die Interferenz als eine fundamentale Eigenschaft der Strahlung ansehen, ohne sie weiter zu „erklären".

Man könnte hier den Eindruck erhalten, daß wegen der räumlichen Natur der Wellenlänge dieser auch nur ein statistischer Sinn zuzuschreiben ist, oder daß dann überhaupt dem Begriff des Räumlichen eine mehr

[1]) Es soll hier eine gewisse Analogie zu dem alten Ostwaldschen Versuch, die stöchiometrischen Gesetze rein energetisch zu deuten, nicht unerwähnt bleiben.

[2]) ZS. f. Phys. **22**, 193, 1924.

„mikroskopische“ Bedeutung zukommen dürfte. Doch ist diese Folgerung nicht unbedingt nötig. Vielmehr könnte man eben vermittelst der Wellenlänge die Verknüpfung der mikroskopischen Größen mit den statistischen versuchen. Etwa wie der Gasdruck, ein statistischer Begriff, durch die Bewegungsgröße eines Moleküls mit den „mikroskopischen“ Größen verknüpft ist.

Da nach l. c. II das explizite Vorkommen der Zeit in der Gleichung für die Zusammenwirkung von Strahlung und Atom sich eliminieren läßt (S. 570), so könnte man q' und p' der Gleichung (37), l. c. II als die das „Lichtquant“ charakterisierende Koordinate und Impuls deuten, und indem man noch $2\pi i c(\lambda_0 q')$ und $2\pi i c(\lambda_0 p')$ für $\dot{q}'$ bzw. $\dot{p}'$ setzt, (35), l. c. II so schreiben:

$$\left.\begin{aligned} 2\pi i c(\lambda_0 q') &= 2\pi c \lambda_0 \sqrt{1-q'^2}, \\ 2\pi i c(\lambda_0 p') &= -\frac{\partial H}{\partial q'} + 2\pi c \lambda_0 \frac{q'}{\sqrt{1-q'^2}} p'. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Dies sind diejenigen algebraischen Relationen, welche zu denjenigen (1) und (3) hinzukommen, und die „Koordinaten des Lichtquantes“ q' und p' mit denjenigen des Atoms verbinden.

Zum Schlusse sei noch folgendes bemerkt. Es soll durch diese Zeilen gar nicht gesagt werden, daß wir durch Bestätigung der aus der Quantenmechanik gewonnenen Relationen auf die hier erwähnte statistische Vorstellung von Raum und Zeit geführt werden. Insofern man die Matrizenrechnung nur als vielleicht bequemeren Ersatz für das Operieren mit Differentialgleichungen ansieht, läßt jedes Ergebnis der Quantenmechanik eine anschauliche Interpretierung zu (etwa im Sinne E. Schrödingers).

Will man aber ganz konsequent sich mit einer Theorie mit lauter beobachtbaren und meßbaren Größen begnügen, so wird man wohl auf etwas Ähnliches, wie das hier betrachtete, kommen müssen[1]. Ob dies nötig oder mindestens zweckmäßig sei, ist eine andere Frage, welche hier nicht beurteilt sein soll.

East Pittsburgh, Pa., Res. Dep. Westinghouse El. a. Manuf. Co., Juli 1926.

---

[1]) Vgl. dazu die Bemerkung A. Eddingtons: ... „I would be puzzled to say off hand what is the series of operations and calculations involved in measuring a length of 10^{-15} cm; never the less I shall refer to such a length ... as though it were a quantity, of which the definition is obvious.“ (Sperrdruck des Verfassers.) (Mathematical Theory of relativity, S. 6, Cambridge, University press, 1924.)

Zur Theorie des Thermioneneffektes. II.

Von N. v. Raschevsky in Pittsburgh, Pa.

(Eingegangen am 21. Juli 1926.)

1. Es wird untersucht, wie sich die übliche Behandlungsweise des Problems, welche sich auf die Eigenschaften der Elektronen tief im Metallinnern stützt, zu derjenigen verhält, welche die Elektronenemission als eine Oberflächenerscheinung auffaßt. Es stellt sich die mathematische und thermodynamische Identität der beiden Betrachtungsweisen heraus. Es wird aber auf einen Fall hingewiesen, in welchem die zweite Betrachtungsart einen prinzipiellen Vorzug hat. — 2. Es wird die früher vom Verfasser aufgestellte Behauptung, daß die Bedingung für die Universalität von A in Richardsons Formel $\frac{\partial \nu}{\partial n} = 0$ sei, weiter diskutiert und die damals gemachte Vernachlässigung der Potentialdifferenz $\varphi - \psi$ dahin begründet, daß eben für den Fall, wo $\frac{\partial \nu}{\partial n} = 0$ ist, $\varphi - \psi$ von der Temperatur annähernd unabhängig wird. — 3. Es wird eine Überschlagsrechnung zur Bestimmung von $\varphi - \psi$ und derer Temperaturabhängigkeit gemacht, wobei Zusammenhänge mit der Theorie der metallischen Leitung aufgestellt und diskutiert werden.

1. Bei den üblichen Behandlungen des Thermioneneffektes, bei welchen die Erscheinung im großen und ganzen als ein Verdampfungsvorgang der Elektronen aufgefaßt wird, greift man bei der Berechnung der „Austrittsarbeit“ oder „Elektronenaffinität“ auf die Eigenschaften des Metallinnern zurück, indem man etwa nach dem Vorgang von W. Schottky[1]) oder M. v. Laue[2]) die Änderung der freien Energie eines genügend tief im Metallinnern liegenden Gebiets bei Entziehung eines Mols Elektronen einführt.

Andererseits ist aber die Elektronenemission wohl als eine reine Oberflächenerscheinung aufzufassen. Einerseits wird dies direkt durch experimentelle Tatsachen nahegelegt[3]), andererseits ist es ja, von jedem theoretischen Bilde ausgehend, einleuchtend, daß, wenn nicht alle, so jedenfalls die Mehrzahl der emittierten Elektronen aus den unmittelbar an der Oberfläche anliegenden Schichten stammt.

Nun ist es aber allerdings zu erwarten, daß die „Bindung“ und allgemein das gesamte dynamische Verhalten der Elektronen an der Oberfläche des Metalls von demjenigen im Metallinnern wesentlich verschieden sei. Insbesondere mußte die Arbeit, welche zur Ablösung eines

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 645, 1925.
[2]) Berl. Ber. 1923, S. 334.
[3]) C. Davisson und H. A. Pidgeon, Phys. Rev. **15**, 553, 1920.

Elektrons von der Oberfläche nötig ist, kleiner sein als diejenige, welche zur Abtrennung eines tiefer sitzenden Elektrons erforderlich ist. W. Schottky folgert mit Recht aus seinen Gleichgewichtssätzen[1]), daß die Oberflächenelektronen loser gebunden sein müssen, da die beim Zerreißen des festen Körpers zugeführte Energie (Oberflächenenergie O) sich so verteilt, daß die potentielle Energie um den Betrag $2\,O$ zunimmt, die kinetische aber um $1\,O$ abnimmt. Da andererseits nur die Oberflächenschichten eine merkliche Änderung beim Zerreißen erfahren, so mußten sich diese Energieänderungen hauptsächlich an den Elektronen der Oberfläche äußern, indem deren kinetische Energie sowie deren „Bindung“ abnehmen.

Man könnte also dazu geneigt sein, allen Betrachtungen über Elektronenemission die für die Oberfläche charakteristischen Größen, welche wir mit dem Index 0 bezeichnen werden, zugrunde zu legen, anstatt auf die Größen des Metallinnern (Index i) zurückzugreifen. Man würde also bei der Berechnung der freien Energie F des Metalls und derer Änderung μ (Schottky, v. Laue) bei Entziehung von Elektronen stets von F_0, μ_0, n_0^- (Elektronenkonzentration) usw. sprechen, vorausgesetzt, daß diese Größen gegeben vorliegen. Solchen Vorschlag hat auch gelegentlich Verfasser gemacht[2]).

Soweit die tatsächliche Berechnung von μ nicht vorliegt, scheint der ganze Unterschied der Betrachtungsweisen nur auf die Zufügung des Index 0 an alle zu betrachtenden Größen hinauszulaufen. Denn sowohl μ_i wie μ_0 sind uns leider unbekannt. Die ganze Frage hat nur eine prinzipielle Bedeutung. Diese aber wird insbesondere im folgenden Punkte von Interesse.

Schreibt man als Gleichgewichtsbedingung zwischen gasförmiger (1) und fester (2) Phase die Gleichung

$$\mu_1 - \mu_2 = 0, \tag{1}$$

wo

$$\mu_1 = \frac{\partial F_1}{\partial n_-}, \quad \mu_2 = \frac{\partial F_2}{\partial n_-}\,^{3)},$$

so ist diese Bedingung insofern ungenügend, als sie sich nur auf die „inneren“ thermodynamischen Potentiale bezieht, und von allen äußeren Kraftfeldern abgesehen wird. Solche aber entstehen beim Thermionen-

[1]) Phys. ZS. **21**, 232, 1920.
[2]) Phys. Rev. **27**, 810, 1926.
[3]) Vgl. N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **35**, 905, 1926.

effekt infolge Raumladungswirkungen[1]), und ihnen wird, wie etwa bei Schottky, durch ein Glied $(\varphi - \psi)$ Rechnung getragen, welches (1) in

$$\mu_1 - \mu_2 - F(\varphi - \psi) = 0 \tag{2}$$

verwandelt[2]) (F = Faradaykonstante).

Als Sitz dieses Potentialsprunges $\varphi - \psi$ wird eine „elektrische Doppelschicht“ angenommen, welche eben durch die oben besprochene Änderung der Bindung von Oberflächenelektronen zustande kommen soll.

Beim ersten Anblick hat die Potentialdifferenz $\varphi - \psi$ bei der Betrachtung des Thermioneneffektes als reine Oberflächenerscheinung keinen Platz. da ja, wenn sogar solch eine Doppelschicht existiert, die betrachteten Elektronen auf der äußeren Seite der Schicht liegen.

Rein formal besteht aber zwischen den beiden Betrachtungsweisen gar kein Unterschied. Denn nach der Definition selbst von μ ist ja der Unterschied von μ_i und μ_0 gleich $F(\varphi - \psi)$, also

$$\mu_{20} = \mu_{2i} + F(\varphi - \psi). \tag{3}$$

Dann aber ist die Gleichung

$$\mu_1 - \mu_{20} = 0, \tag{4}$$

welche den Betrachtungen des Thermioneneffektes als Oberflächenerscheinung zugrunde liegt, mit (2) identisch.

Wegen dieser formalen, oder, wenn man so sagen kann, „thermodynamischen“ Identität der beiden Betrachtungen hätte es auch keinen Sinn, die ganze Frage so genau zu diskutieren, wenn es sich nur um die Berechnung des Endresultats handelte. Stellt man aber das Problem auf einen rein kinetischen Boden [was leider bisher nur für den Fall der sicher unzulänglichen Annahme eines Elektronengases im Metallinnern gemacht worden ist[3])], so wird der Unterschied von Bedeutung. Versuche man etwa aus der Gestalt der Bewegung der Metallelektronen die „Übergangswahrscheinlichkeiten“ der einzelnen Elektronen in den Dampfzustand zu berechnen und so direkt, ohne Hinzunahme von Dampfdruckbetrachtungen, den Sättigungsstrom zu erhalten, so würde man den Bewegungszustand der Elektronen auf der Oberfläche in Betracht ziehen müssen und vorerst μ_0 nach (3) berechnen. Es ist vielleicht die Hoffnung jetzt nicht mehr zu verfrüht, daß die Anwendung der Heisenbergschen

[1]) Als Raumladungen sind wohl auch solche in der festen Phase, nicht nur in der dampfförmigen zu verstehen.

[2]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **34**, 645, 1925.

[3]) O. W. Richardson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **11**, 286, 1901. Auch E. Bloch, Les phénomènes thermioniques.

Quantenmechanik auf die Metallelektronen, natürlich unter gewissen vereinfachenden Annahmen, uns zu diesem Ziele führen wird.

2. In gewissem Zusammenhang mit dieser Frage steht eine andere, welche wir jetzt besprechen wollen.

Für die endgültige Sättigungsstromformel, insbesondere in ihrer Temperaturabhängigkeit, ist die Größe

$$[\mu] = \mu_2 + F(\varphi - \psi) \tag{5}$$

und deren Temperaturabhängigkeit maßgebend.

Faßt man zuerst μ_2 ins Auge und stellt sie etwa, wie es Schottky tut, in der Weise

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial W}{\partial n}\right)_{T=0} - T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T=0} + \int_0^T \frac{\partial C_p}{\partial n}\, d\,T - T\int_0^T \frac{\frac{\partial C_p}{\partial n}}{T}\, d\,T \quad ^{1)} \tag{6}$$

dar, so sieht man, daß die Größe der temperaturabhängigen Glieder von der Größe des Ausdrucks $\frac{\partial C_p}{\partial n}$ abhängt, welcher die Änderung der spezifischen Wärme C_p des Metalls bei Entziehung eines Mols Elektronen darstellt.

Das Verschwinden von $\frac{\partial C_p}{\partial n}$ würde ein konstantes μ bedeuten[2]).

Eine wesentlich identische Bedingung für die Temperaturunabhängigkeit von μ stellt P. W. Bridgman auf[3]), indem er sie schreibt

$$C_{p\varrho} - C_{pm} = 0, \tag{7}$$

wo C_{pm} die spezifische Wärme des Metalls, $C_{p\varrho}$ diejenige der nach Emission der Elektronen zurückgebliebenen Schicht der positiven Ionen bedeutet.

Verfasser hat kürzlich[4]) μ in solcher Form dargestellt, daß das wesentlich temperaturabhängige Glied von μ der Größe

$$\frac{\partial \bar{\nu}}{\partial n} \tag{8}$$

proportional ist, wo $\bar{\nu}$ das geometrische Mittel aus den atomaren Schwingungsfrequenzen des festen Körpers bedeutet. Danach würde das Verschwinden von $\frac{\partial \bar{\nu}}{\partial n}$ für die Konstanz von μ wesentlich sein.

Es ist leicht einzusehen, daß diese Bedingung mit derjenigen von Schottky,

$$\frac{\partial C_p}{\partial n} = 0,$$

---

1) l. c. S. 660.

2) l. c.

3) Phys. Rev. **27**, 173, 1926.

4) ZS. f. Phys. **36**, 628, 1926, zitiert als I.

physikalisch identisch ist. Denn $\frac{\partial C_p}{\partial n}$ besteht aus zwei Teilen. Erstens der „spezifischen Wärme der Elektrizität", welche, wenn sie auch nicht ohne weiteres mit der Thomsonwärme σ identifiziert werden kann[1]), so doch in vielen Fällen von derselben Größenordnung sein wird, und wegen der Kleinheit von σ keinen wesentlichen Betrag zur Temperaturveränderlichkeit von μ liefert[2]).

Zweitens aber kann die Änderung der spezifischen Wärme bei Entziehung von Elektronen dadurch hervorgerufen sein, daß solch eine Entziehung den Schwingungszustand, also die Gitterfrequenzen des Metalls verändert[3]) und dadurch die Debyekurve der spezifischen Wärme beeinflußt. Dieser Anteil aber wird gerade durch ein Glied mit $\frac{\partial \bar{\nu}}{\partial n}$ dargestellt[4]). Abgesehen vom kleinen, das σ enthaltenden Gliede wird also auch $\frac{\partial C_p}{\partial n}$ mit $\frac{\partial \bar{\nu}}{\partial n}$ verschwinden.

Vernachlässigt man nun bei der Berechnung der Elektronenemission das Glied mit $\varphi - \psi$, oder nimmt man seine Temperaturunabhängigkeit an, so folgt aus der Konstanz von μ sofort die Richardson-Dushmansche Formel

$$i = A T^2 e^{-\frac{b}{T}} \tag{9}$$

mit einer universellen Konstante A.

P. W. Bridgman (l. c.) und der Verfasser (I) stellten nun auch die Behauptung auf, daß (7), eventuell (8), die Bedingung der Universalität von A sei. Um die dabei gemachte Vernachlässigung von $\varphi - \psi$ zu rechtfertigen, berief sich Verfasser[5]) darauf, daß die relative Temperaturveränderung von $\varphi - \psi$ von derselben Größenordnung sein wird wie diejenige der Oberflächenenergie. Diese aber verändert sich annähernd mit der Temperatur in demselben Maße wie die Sublimationswärme, also relativ wenig.

---

[1]) Vgl. W. Schottky, l. c. S. 667.

[2]) O. W. Richardson, Emission of electricity from hot bodies.

[3]) Vgl. W. Schottky, l. c. S. 662.

[4]) Der Zusammenhang zwischen der Darstellung von μ beim Verfasser (I. S. 634) und der Darstellung (6) ist dadurch verwischt, daß ich den (für hohe Temperaturen gültigen) klassischen Ausdruck für die freie Energie gebrauchte, bei welchem die spezifische Wärme von $\bar{\nu}$ unabhängig wird. Dann aber haben die Integrale in (6) keinen Sinn, da die untere Grenze Null ist. Streng müßte man bei mir anstatt Formel (27) (I) den Debyeschen Ausdruck für F benutzen, und dann auch ν_{max} anstatt $\bar{\nu}$ schreiben. Prinzipiell ändert dies aber nichts an den hier ausgeführten Überlegungen.

[5]) I, s. S. 637.

Wir wollen nun hier die Frage nach der Gültigkeit der Bedingung $\frac{\partial v}{\partial n}$ für die Universalität von A etwas näher untersuchen. Wir sehen dann sofort ein, daß die Vernachlässigung von $\varphi - \psi$ schon dadurch gerechtfertigt ist, daß unter gewissen Umständen bei $\frac{\partial v}{\partial n} = 0$ auch $\varphi - \psi = 0$ sein muß.

Die „Doppelschicht" oder allgemeiner die Raumladungen, welche $\varphi - \psi$ hervorrufen, entstehen dadurch, daß die Oberflächenelektronen loser gebunden sind als die inneren Elektronen.

Ferner kann auch eine von der loseren Bindung unabhängige Doppelschicht entstehen, wenn die Metallatome oder Ionen feste elektrische Dipole tragen (auf diesen Fall hat mich Herr Schottky aufmerksam gemacht). Von der Betrachtung dieser „Dipoldoppelschicht" sehen wir hier ab und schließen alle solchen Fälle aus. Es sei nur darauf verwiesen, daß das Vorhandensein solcher Dipole die Thompsonwärme stark vergrößern würde, und daher die Vernachlässigung des Gliedes mit σ (β in meiner Arbeit I) nicht gestattet. Die Bedingung $\frac{\partial v}{\partial n} = 0$ wurde aber nur unter der Annahme der Kleinheit von β als gültig angenommen (I, S. 635).

Die aus der loseren Bindung der Elektronen entstehende Doppelschicht kann jedoch nur dann vorhanden sein, wenn überhaupt eine „Bindung" existiert. $\frac{\partial v}{\partial n}$ ist aber gewissermaßen ein Maß dieser Bindung. Denn stellt man sich etwa vor, daß die Elektronen im Metall ganz frei sind, daß also zwischen ihnen und den Atomionen gar keine Kräfte wirken, so ist dann auch sicher $\frac{\partial v}{\partial n} = 0$. Dann kann aber auch die Trennung des festen Körpers in zwei Teile, wodurch die Oberflächenenergie zugeführt wird, die Bewegung der Elektronen nicht beeinflussen. Dicht an der Oberfläche würden die Elektronen dieselben dynamischen Eigenschaften haben wie im Innern: die inneren Raumladungen können nicht entstehen.

Dies ist natürlich ein Idealfall, welcher dynamisch unmöglich ist. Eine gewisse Bindung der Elektronen besteht immer, $\frac{\partial v}{\partial n}$ ist niemals genau gleich Null. Daher kann auch A nie genau universell sein. Daß es aber anscheinend bei Metallen universell ist, wo die Elektronen relativ frei sind, wäre aus dem Obigen verständlich. Man muß aber natürlich

folgendes betonen: ist $\frac{\partial v}{\partial n} \neq 0$, also die Bindung sehr stark, so kann nur gefolgert werden, daß $[\mu]$ nicht konstant ist. Wie aber $[\mu]$ von der Temperatur abhängt, läßt sich aus dem Verlauf des Gliedes mit $\frac{\partial v}{\partial n}$ noch nicht sagen, da bei $\frac{\partial v}{\partial n} \neq 0$ auch $\varphi - \psi \neq 0$ ist.

Ferner ist die Größe $\varphi - \psi$ selbst eine Funktion von μ und derer Konzentrationsabhängigkeit, wenn wir auch vorläufig die Art der funktionellen Abhängigkeit der $\varphi - \psi$ von μ auch nicht kennen. Allerdings wird aber $\varphi - \psi$ von der Temperatur unabhängig sein, wenn dies für μ der Fall ist.

Im Falle des Verschwindens von

$$\frac{\partial v}{\partial n}, \quad \frac{\partial C_p}{\partial n}, \quad C_{p\varrho} - C_{pm}$$

wird also $\varphi - \psi$ von der Temperatur unabhängig; und A nimmt den universellen Wert an.

3. Wir versuchen nun jetzt, im Falle $\varphi - \psi \neq 0$, diese Größe mindestens durch eine Überschlagsrechnung zu ermitteln.

Mit gewisser Annäherung können wir μ (das stets auf Mol bezogen wird) als aus zwei Gliedern additiv bestehend ansehen: einem „kinetischen", welches von der Elektronenkonzentration abhängt, und einem „potentiellen", welches, wenn man von der gegenseitigen Abstoßung der Elektronen absieht und nur die Bindung der Elektronen an die Atomionen betrachtet, von der Konzentration n (Mol pro cm^3) unabhängig ist. Wir haben also

$$\mu = \mu'(n) + P. \tag{10}$$

Auch bei Abwesenheit von äußeren Kraftfeldern muß also eine Veränderung von P eine entsprechende Änderung der μ' hervorrufen, was durch Änderung der Konzentration geschieht.

Betrachten wir jetzt zwei unendlich kleine Gebiete, ein im Innern des Metalls liegendes und eins auf der Oberfläche, so können wir setzen

$$P_i - P_0 = \alpha O, \tag{11}$$

wo O die Oberflächenenergie und α eine Zahlkonstante ist.

Wir haben dann, indem wir noch $\gamma = \mu_i - \mu_0$ einführen:

$$\gamma = \mu_i - \mu_0 = \mu'(n_i) - \mu'(n_0) + \alpha O = \int_{n_0}^{n_i} \frac{\partial \mu'}{\partial n} dn + \alpha O$$

$$= \int_{n_0}^{n_i} \frac{\partial \mu}{\partial n} dn + \alpha O. \tag{12}$$

Der Unterschied der Konzentrationen $n_i - n_0$ ruft aber die Potentialdifferenz $\varphi - \psi$ hervor, und in erster Annäherung können wir diese als den $(n_i - n_0)$ proportional ansetzen, also

$$\varphi - \psi = \beta (n_i - n_0) \tag{13}$$

schreiben.

Dann aber folgt aus (13) und (3)

$$\mu_i - \mu_0 = \gamma = - F \beta (n_i - n_0). \tag{14}$$

Würden wir $\frac{\partial \mu}{\partial n}$ kennen, so könnten wir das bestimmte Integral in (12) berechnen. (12) und (13) würden uns zwei Gleichungen zur Bestimmung von μ_0 und n_0 aus als bekannt vorausgesetzten μ_i und n_i geben, dies würde auch $\varphi - \psi$ liefern.

Einige Hinweise zum Aufsuchen von $\frac{\partial \mu}{\partial n}$ können wir aus der Theorie der metallischen Leitung entnehmen. In letzter Zeit ist die Auffassung mehrmals vertreten worden, daß die metallische Leitfähigkeit ihre Erklärung in der Vorstellung einer Art „Selbstdiffusion" von Elektronen finden könnte[1]). Insbesondere wendet dabei J. Frenkel[1]) die Einsteinsche Relation

$$D f = k T \tag{15}$$

zwischen dem Diffusionskoeffizienten, der Widerstandskonstante und der absoluten Temperatur auf die Metallelektronen mit Erfolg an.

Wir werden nun sehen, daß dies darauf hinausläuft, die Abhängigkeit von μ von der Konzentration mit derjenigen eines idealen Gases identisch zu setzen.

Aus der für zwei Gebiete im Metall gültigen Relation

$$\mu_1 - \mu_2 = N \varepsilon (\varphi_1 - \varphi_2)$$

folgt nämlich

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = N \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x} = N \varepsilon E, \tag{16}$$

wo E die elektrische Feldstärke, ε die Elektronenladung ist.

Unter der Einwirkung der Kraft εE erhält jedes Elektron die Geschwindigkeit

$$v = \frac{\varepsilon E}{f}. \tag{17}$$

---

[1]) K. Hojendahl, Phil. Mag. **48**, 349, 1924; J. Frenkel, ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924; A. Wolf, Phys. Rev. **26**, 256, 1926.

Und da im Kubikzentimeter $n' = nN$ Elektronen enthalten sind, so gehen pro Sekunde durch ein Quadratzentimeter

$$n N v = \frac{n N \varepsilon E}{f} = \frac{n}{f} \frac{\partial \mu}{\partial x} \tag{18}$$

Elektronen hindurch.

Andererseits ist diese Zahl gleich

$$D \frac{\partial n'}{\partial x} = D N \frac{\partial n}{\partial x}. \tag{19}$$

Also

$$D N \frac{\partial n}{\partial x} = \frac{n}{f} \frac{\partial \mu}{\partial x} = \frac{n}{f} \frac{\partial \mu}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial x} \tag{20}$$

oder

$$D f = \frac{n}{N} \frac{\partial \mu}{\partial n}. \tag{21}$$

Setzt man nun für μ den Ausdruck der freien Energie eines idealen Gases, pro Mol, so erhält man aus (21) sofort (15).

Da nun von einem tatsächlichen Verhältnis der Metallelektronen als eines idealen Gases keine Rede sein kann, so kann die Ähnlichkeit nur als eine rein äußere aufgefaßt werden.

Da auch μ sicher nicht die Temperaturabhängigkeit der freien Energie eines idealen Gases haben kann, so muß das Ergebnis dahin gedeutet werden, daß in der Zerlegung (10) μ' formal sich ähnlich wie die freie Energie eines Gases verhält, dagegen P sich mit der Temperatur wenig ändert. Es muß also auch sein

$$P \gg \mu'. \tag{22}$$

Auch kann in den Überlegungen J. Frenkels die Relation (15) keineswegs als streng gelten. Fassen wir aber die Sache so auf, daß wir (15) als eine empirisch gegebene Annäherung ansehen, so folgt aus (15) und (21) als halbempirische Tatsache, daß annähernd

$$\frac{\partial \mu}{\partial n} = \frac{N}{n} k T = \frac{R}{n} T \tag{23}$$

gilt.

Setzen wir dies in (12) ein, so folgt

$$\gamma = R T \log \frac{n_i}{n_0} + \alpha O_0. \tag{24}$$

Eine strenge allgemeine Auflösung von (24) und (14) ist nicht möglich, doch können wir folgenden Kunstgriff anwenden. n_0 ist stets

kleiner als die Normalkonzentration, während n_i stets größer ist. Wir können nun beide so darstellen:

$$\left.\begin{aligned} n_0 &= \bar{n} - x, \\ n_i &= \bar{n} + x. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Doch muß beachtet werden, daß $\bar{n}$ hier keineswegs die normale Konzentration darstellt, da der Überschuß über das ganze Volumen verteilt ist, die Verarmung aber auf der Oberfläche stattfindet. Doch wird die Größe $\bar{n}$ bei kleinen Konzentrationsschwankungen relativ konstant und wenig von der Normalkonzentration verschieden sein.

Wir haben dann aus (14) und (24)

$$\gamma = -2 F \beta x \tag{26}$$

und

$$\gamma = R T \log \frac{\bar{n} + x}{\bar{n} - x} + \alpha O. \tag{27}$$

Führen wir die Größe $z = \frac{x}{\bar{n}}$ ein, so können wir die Entwicklung[1]) anwenden:

$$\log \frac{1+z}{1-z} = 2\left[z + \frac{z^3}{3} + \frac{z^5}{5} + \cdots\right],$$

und für Werte von z, welche kleiner als $^1/_2$, schon mit genügender Annäherung mit dem ersten Glied abbrechen.

Wir erhalten

$$\gamma = 2 R T \frac{x}{\bar{n}} + \alpha O. \tag{28}$$

Aus (28) und (26):

$$2x = n_i - n_0 = -\frac{\alpha \bar{n}}{R T + F \beta \bar{n}} O, \tag{29}$$

oder aus (13):

$$\varphi - \psi = -\frac{\alpha \beta \bar{n}}{R T + F \beta \bar{n}} O. \tag{30}$$

Zur tatsächlichen Abschätzung von $\varphi - \psi$ müssen wir α und β sowohl wie $\bar{n}$ kennen. $\bar{n}$ wird allerdings von der Größenordnung 10^{24} sein. α höchstens 1. Was β anbetrifft, so ist es sehr schwer, bestimmte Aussagen darüber zu machen. Sehr grob könnte man es folgendermaßen abschätzen. Setzt man die „Dicke“ der Doppelschicht als von der Größenordnung des Atomabstandes, als $0 . 10^{-8}$ cm an, und die Flächendichte als die Raumdichte multipliziert mit der Dichte einer Atomschicht, also

[1]) Vgl. etwa E. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, S. 28.

$10^{-8} F(n_i - n_0)$, so ist das Moment M der Doppelschicht gleich $M = 10^{-16} F(n_i - n_0)$ und der Potentialsprung $\varphi - \psi$ gleich $4\pi M$, also $4\pi\, 10^{-16} F(n_i - n_0)$, β ist also von der Größenordnung 10^{-1}, da $F = 2{,}9 \,.\, 10^{14}$ ist.

Bei diesen Verhältnissen sieht man sofort ein, daß das Glied RT gegenüber $F\beta\bar{n}$ vernachlässigbar klein ist. Daher

$$\varphi - \psi = \frac{\alpha O}{F}, \tag{31}$$

was, wenn O von der Größenordnung der Sublimationswärme ist, also etwa für Wo von der Größenordnung 10^{12} erg[1]), für $\varphi - \psi$ die Größenordnung von 1 Volt ergibt. Die Temperaturveränderlichkeit von $\varphi - \psi$ wird gleich derjenigen von O sein, also relativ klein. [Das temperaturabhängige Glied der Sublimationswärme von Wo[1]) beträgt für 2000^0 K weniger als 2 Proz. des konstanten Gliedes.]

Natürlich hängt die ganze Rechnung sehr stark von der Abschätzung von β ab. Damit aber RT mit $F\beta\bar{n}$ vergleichbar wäre, müßte β von der Größenordnung 10^{-27} sein. Wie grob unsere Überschlagsrechnung auch sein mag, ist ein 10^{26}facher Fehler wohl ausgeschlossen.

Was die Annäherung anbetrifft, welche in der Reihenentwicklung gemacht wird, so muß man bemerken, daß sogar für $\frac{x}{n} = \frac{3}{4}$ nur ein Fehler von etwa 10 Proz. begangen wird.

Es wäre sehr verlockend, den Zusammenhang mit der Theorie der metallischen Leitung weiter und tiefer zu verfolgen. Wie oben betont, können wir die Relation (23) höchstens als Folgerung aus der halbempirischen Relation (15) ansehen, welche der Theorie der Leitfähigkeit gute Dienste leistet. Halten wir nun an der Vorstellung einer Selbstdiffusion der Elektronen fest und benutzen die allgemeine Relation (21), so erhalten wir für die Leitfähigkeit den Ausdruck

$$\lambda = \frac{N^2 \varepsilon^2 D}{\frac{\partial \mu}{\partial n}}. \tag{32}$$

Über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Elektronenkonzentration (oder besser von den Abweichungen der Elektronenkonzentration von der normalen) wissen wir fast gar nichts. Jedoch scheinen die Versuche von H. A. Perkins[2]) dahin zu deuten, daß bei reinen Metallen λ von der

---

1) I. Langmuir, Phys. Rev. **2**, 329, 1913.
2) Journ. de phys. **4**, 246, 1923.

Konzentrationsänderung unabhängig ist. Würde dies genau gelten, so folgt aus (32), da

$$\frac{\partial \mu}{\partial n} \propto \frac{1}{n},$$

daß auch

$$D \propto \frac{1}{n}$$

sein müßte.

Die Berechnung von D wäre für die Theorie der Leitfähigkeit von Wichtigkeit, und wäre es genau bekannt, so würde man zur Bestimmung von μ bei konstantem λ die Relation

$$\mu = \frac{N^2 \varepsilon^2}{\lambda} \int D\, dn \tag{33}$$

benutzen können, und so einen Ausdruck von μ durch λ erhalten.

Wir haben ausdrücklich aus unseren Betrachtungen den Fall der „Dipoldoppelschicht" ausgeschlossen und beschränken uns also nur auf solche Körper, deren Atome bzw. Atomionen kein wesentliches elektrisches Moment haben. Aber auch dieser letzter Fall dürfte vielleicht bei genauer Durchführung auf einige Zusammenhänge mit der Theorie der metallischen Leitung hinweisen, wenn man im Sinne J. J. Thomsons[1]) annimmt, daß die Orientierung der Dipole im elektrischen Felde für die Leitfähigkeit maßgebend ist. Auf ähnliche Zusammenhänge, doch wesentlich in einer ganz anderen Richtung, hat übrigens O. W. Richardson[2]) hingewiesen.

Zusammenfassung.

1. Die Untersuchung der Frage, ob bei der Betrachtung des Thermioneneffektes die thermodynamischen Funktionen des Metallinnern zu berücksichtigen sind, oder ob gemäß dem ausgeprägten Oberflächencharakter der Erscheinung diese Funktionen für Gebiete, welche der Oberfläche nahe liegen, zu berechnen sind, zeigt, daß beide Wege formal identisch sind. Der zweite Weg dürfte jedoch der physikalischen Natur des Vorganges näher entsprechen und würde bei einer kinetischen Behandlung des Problems prinzipiell vorzuziehen sein.

2. Es wird untersucht, inwiefern bei der vom Verfasser aufgestellten Behauptung, daß für die Universalität der A-Konstante in Richardsons zweiter Formel die Bedingung $\frac{\partial v}{\partial n} = 0$ erfüllt sein muß, die Vernach-

[1]) Corpuscular theory of matter.
[2]) Phil. Mag. 30, 295, 1915.

lässigung des Potentialsprunges $\varphi - \psi$ der Doppelschicht gerechtfertigt ist. Diese Rechtfertigung findet deshalb statt, weil eben bei $\frac{\partial \nu}{\partial n} = 0$ $\varphi - \psi$ von der Temperatur annähernd unabhängig ist. Dabei wird allerdings von der Möglichkeit einer „Dipoldoppelschicht“ abgesehen.

3. Durch Heranziehen der Vorstellungen Frenkels u. a. über den Vorgang der metallischen Leitung wird der Potentialsprung der Doppelschicht überschlagsweise berechnet, welcher durch Veränderung der Elektronenkonzentration an der Oberfläche des Metalles entsteht. Dieser Potentialsprung wird von der Größenordnung 1 Volt gefunden, jedoch relativ temperaturunabhängig.

4. Es werden einige Ausblicke auf mögliche Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Elektronenemission gemacht.

East Pittsburgh, Pa., Juni 1926. Research Department.
Westinghouse Electric and Manufacturing Co.

Die Serien des Argonbogenspektrums. I.

Von **K. W. Meissner** in Frankfurt a. M.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Juli 1926.)

Es werden im „roten" Argonspektrum zehn Serien nachgewiesen, die den 10 p-Serien des Neonspektrums analog sind. Diese Serien zerfallen in zwei Gruppen, die zu zwei verschiedenen Grenzen gehören. Der Abstand dieser Grenzen wird zu 1423 cm^{-1} berechnet.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung [1]) konnte von dem Verfasser gezeigt werden, daß zwischen dem Neon- und Argonspektrum hinsichtlich des Baues eine weitgehende Analogie besteht. Das identische Auftreten der dort mitgeteilten Kombinationen $1\,s_i - 2\,p_k$ läßt vermuten, daß auch für den Verlauf der Serien in beiden Spektren eine weitgehende Verwandtschaft bestehen müsse: es sind also [in Paschens [2]) Nomenklatur der Neonterme] 10 p-, 4 s- und 12 d-Termfolgen zu erwarten; ferner ist das Auftreten zweier verschiedener Seriengrenzen in Aussicht zu nehmen, wobei zu jeder dieser Grenze eine Gruppe von Termen gehört, die unter sich kombinieren können. Diese Analogieschlüsse werden durch die theoretischen Betrachtungen von Hund [3]) gefestigt und in der Tat bestätigt die Analyse des roten Argonspektrums diese Vermutungen in weitem Maße.

In dem vorliegenden ersten Teile werden die Ergebnisse für die p-Termfolgen mitgeteilt, während in einem noch folgenden zweiten Teile die d- und s-Termfolgen behandelt werden sollen. Um einen Vergleich mit dem Neonspektrum zu erleichtern, ist die gleiche Termbezeichnung wie bei Paschen gewählt bis auf eine geringe Abänderung bei den p-Termen, die aus Tabelle 1 ersichtlich ist.

§ 1. Experimentelles. Da die ersten Versuche der Analyse des Argonspektrums an Hand der älteren Messungen [4]) im roten Argonspektrum ergaben, daß diese sehr lückenhaft und ungenau sind, wurde das Spektrum einer Neumessung unterzogen. Im Gebiet 9200 bis 5000 Å.-E. wurden an Hand von Aufnahmen, die bei Gelegenheit früherer interferometrischer

---

[1]) K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **37**, 238, 1926.

[2]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919; **63**, 201, 1920.

[3]) F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 304, 1925.

[4]) Paschen, Runge, Kayser, Eder und Valenta: vgl. die Zusammenstellung in Kayser, Handb. d. Spektroskopie, 5. Bd.



Messungen in Zürich gewonnen waren, die stärksten Linien mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,003 Å.-E. gemessen, die dann neben den von Meggers[1]) und dem Verfasser[2]) gemessenen Linien als Normalen zur Messung der schwächeren Linien dienten. Für diese Messungen standen zwei Glasspektrographen, von denen der eine mit Prisma oder Plangitter verwendet wurde, ferner ein Hilgerscher Quarzspektrograph und ein Rowlandsches Konkavgitter von 3 m Krümmungsradius zur Verfügung. Das Konkavgitter war mit Kamera und Spalt auf einer großen Marmorplatte montiert und ergab, obgleich vollkommene Erschütterungsfreiheit nicht zu erreichen war, selbst bei 70stündiger Belichtungszeit einwandfreie Aufnahmen. Die Wellenlängen unterhalb 5000 Å.-E. konnten in erster und zweiter Ordnung, die oberhalb 5000 Å.-E. nur in erster Ordnung gemessen werden.

Für die Linien unterhalb 4000 Å.-E. dienten Eisenlinien als Normalen. Die mit dem Gitter erzielte Genauigkeit beträgt ungefähr $\pm$ 0,02 Å.-E., eine Genauigkeit, die für die Erforschung der Gesetzmäßigkeiten hinreichend ist.

Als Lichtquelle diente eine Röhre von 60 cm Länge und 6 mm lichter Weite, die mit Magnesiumelektroden versehen war. Das eine Ende der Röhre war mit einer aufgekitteten Quarzplatte verschlossen. Durch die Verwendung der Magnesiumelektroden war für eine dauernde Reinigung des Gases gesorgt; die Wasserstofflinien, die auf den ersten Aufnahmen noch auftraten, waren nach 20 stündigem Betrieb bei 5 mA vollständig verschwunden. Der Druck in der Röhre betrug anfänglich 12 mm Hg und nahm bei längerem Betrieb ab, so daß nach 200 Stunden das in dem zerstäubten Metall absorbierte Argon durch starkes Erhitzen wieder herausgetrieben werden mußte. Die Röhre wurde mit transformiertem städtischen Wechselstrom betrieben.

Zur Ausmessung der Spektren diente ein Abbescher Komparator von Zeiss, zur Wellenlängenberechnung eine Rechenmaschine „Millionär", die mir Herr E. Madelung freundlich zur Verfügung stellte.

Da bei den langen Expositionszeiten zu befürchten war, daß mit dem Konkavgitter auch Geister mitgemessen würden, wurde eine Aufnahme mit weiterem Spalt gemacht und mit Hilfe eines Monochromators nur mit der Linie Hg 4358 belichtet. Es zeigte sich, daß die Rowlandschen Geister in erster Ordnung relativ schwach waren und ebenso die

---

[1]) W. F. Meggers, Phys. Rev. (2) **18**, 160, 1921.
[2]) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **51**, 115, 1916.

Lymanschen; die Geisterfaktoren waren dieselben wie die eines früher von dem Verfasser untersuchten Gitters[1]).

Bei den Aufnahmen wurden folgende Plattensorten verwendet: für das Ultraviolett: Imperial „Eclipse" (Imperial Dry Plate Co. London), für den gelbgrünen Teil: Agfa Chromo Isorapid, für Orange bis Rot 7000 Å.-E.: die sensibilisierten Ilfordplatten und für den langwelligen Teil die mit Dizyanin A sensibilisierten „Eclipse"- oder Schleussner Gelb-Etikett-Platten. Die äußerste ultrarote mit dem Konkavgitter bei 25stündiger Exposition erhaltene Linie war 9784 Å.-E. ($1\,s_2 - 2\,p_8$). Auch mit dem Prismenapparat war ein weiteres Vordringen nicht möglich. Die kürzeste von mir gemessene Linie des roten Spektrums ist 2942, während Eder und Valenta noch Linien bis 2476 führen. Da sie aber z. B. im Gebiet von 3319 bis 3034 nur diese beiden Linien angeben, während von mir etwa 90 Linien gemessen werden konnten, ist zu vermuten, daß die Linien von Eder und Valenta von Verunreinigungen herrühren.

§ 2. Schon die Anlage des ganzen roten Argonspektrums läßt einen Bau ähnlich dem des Neonspektrums vermuten. Vom Beginn des nahen Ultrarot bis etwa zur Wellenlänge 6677 liegt eine Gruppe sehr starker Linien, auf die bis zu λ 4700 Å.-E. relativ schwache Linien folgen. Mit der Linie 4702 Å.-E. setzen wieder stärkere Gruppen ein, denen im weiteren Verlauf von etwa 3800 Å.-E. an schwächere Linien folgen. Da sich die meisten dieser Linien in das auf Rydberg zurückgehende Schema konstanter $\Delta\nu$ (846,16, 803,08 und 606,84) einordnen lassen, so war der Schluß eindeutig, daß die rote Gruppe die Kombination $1\,s_i - 2\,p_k$ enthält, daß die starke violette Gruppe, bei 4702 beginnend, durch die Kombination $1\,s_i - 3p_k$ gebildet wird usf., d. h. daß wir in dem violetten Teile das Auslaufen der Hauptserien des Argons beobachten können.

Die schwächeren Linien, die zwischen diesen stärkeren Gruppen liegen, lassen sich, wie schon früher mitgeteilt wurde, zum größten Teil in Gruppen zusammenfassen mit konstanten Intervallen, die als die Termdifferenz $\Delta\,2\,p_{ik}$ aufzufassen sind. Diese Gruppen bilden die Nebenserien des Argonspektrums.

§ 3. Bei der Darstellung der Serien wählen wir, wie schon oben erwähnt, die Bezeichnung der Terme nach Paschen, wodurch die Analogie im Bau beider Spektren deutlich zum Ausdruck kommt. Die Bezeichnung der s-Terme ist vollkommen entsprechend den Neon-s-Termen, dagegen

---

1) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **73**, 613, 1924.



kommt, wenn man die Numerierung der Terme nach der Größe durchführt, eine Umgruppierung der den gleichen inneren Quantenzahlen j entsprechenden Terme zustande, die durch die folgende Tabelle illustriert wird.

Tabelle 1.

j	0	1	0	2	1	2	1	2	3	1	1	0	1	2
Neon . .	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6	p_7	p_8	p_9	p_{10}	s_2	s_3	s_4	s_5
Argon .	p_1	p_2	p_5	p_3	p_4	p_6	p_7	p_8	p_9	p_{10}	s_2	s_3	s_4	s_5

Es entsprechen also alle Terme des Neonspektrums unseren Termen des Argonspektrums bis auf p_3, p_4, p_5, die den Argontermen p_5, p_3, p_4 zugeordnet sind.

Durch die verschiedene Art der Kombinationsmöglichkeiten der Terme nach Maßgabe der Quantenzahl j wird die Zusammenfassung zu Serien sehr erleichtert. Besonders deutlich tritt dieser Vorteil bei der Kombination $(p_9\, s_i)$ hervor; da dem Term $m\,p_9$ $j = 3$ zugeordnet ist, besteht diese Serie nur aus einfachen Linien $(1\,s_5 - m\,p_9)$. In der Tat blieben die diesen Kombinationen entsprechenden, für kleine m sehr starken Linien übrig, nachdem alle anderen Linien in ein Kombinationsschema eingeordnet waren. [Dasselbe ist bei der ersten Nebenserie $(2\,p_9 - m\,d'_4)$ der Fall, da dem Term $m\,d'_4$ die Zahl $j = 4$ zuzuordnen ist und demnach nur eine Kombinationsmöglichkeit mit $2\,p_9$ $(j = 3)$ besteht.]

§ 4. Zur absoluten Normierung der Terme eines Spektrums ist wenigstens eine Grenze aus den beobachteten Linien einer Serie zu errechnen. Der einzige Weg, der sich hierfür bietet, ist die Wahl einer Serie, die möglichst ohne Diskontinuität verläuft, und ihre rechnerische Darstellung mit irgend einer passenden Serienformel, wozu sich im allgemeinen die Ritzsche besonders gut eignet.

Im vorliegenden Falle waren für diese Berechnung die Serien $1\,s_5 - m\,p_9$ und $1\,s_i - m\,p_6$, weniger gut die Termfolgen $m\,p_7$ und $m\,p_8$ geeignet. Die beste Darstellung aber erlaubte die bis $m = 12$ verfolgte oben erwähnte erste Nebenserie $2\,p_9 - m\,d'_4$, deren erste Glieder auch interferometrisch gemessen wurden. Während man aus der Berechnung der Hauptserien die Terme $1\,s_i$ erhält, bekommt man aus dieser Serie zunächst den Term $2\,p_9$ und durch Verwendung der Linie $1\,s_5 - 2\,p_9 = 12319{,}00$ den Wert $1\,s_5$. Da die aus verschiedenen Serien erhaltenen Werte bis auf wenige Einheiten übereinstimmten, wurde für die endgültige Darstellung der Serien der aus der ersten Nebenserie $2\,p_9 - m\,d'_4$ ermittelte

Wert $2p_9$ benutzt und hieran alle übrigen Terme angeschlossen unter Verwendung der in Tabelle 1 der ersten Mitteilung angegebenen Werte $\Delta 2p_{ik}$ und $\Delta 1s_{ik}$.

Unter Verwendung der Rydbergkonstanten

$$R_A = 109\,735{,}70$$

ergaben sich so folgende $2p$- und $1s$-Terme:

$2p_1 = 18\,388{,}83$, $2p_6 = 20\,873{,}91$, $1s_2 = 31\,711{,}62$,
$2p_2 = 19\,615{,}04$, $2p_7 = 21\,024{,}20$, $1s_3 = 32\,557{,}78$,
$2p_3 = 19\,821{,}76$, $2p_8 = 21\,494{,}16$, $1s_4 = 33\,360{,}86$,
$2p_4 = 19\,979{,}75$, $2p_9 = 21\,648{,}70$, $1s_5 = 33\,967{,}70$.
$2p_5 = 20\,057{,}17$, $2p_{10} = 23\,009{,}42$,

Nach den so errechneten Grenzen $1s_i$ streben die Linien der Serien $1s_i - mp_k$, $k = 5, 6, 7, 8, 9, 10$. Dagegen gehen die Linien $1s_i - mp_k$, $k = 1, 2, 3, 4$ nach einer Grenze, die um etwa $1423\,\mathrm{cm}^{-1}$ größer ist. Dies bedeutet, daß wir es im Argonspektrum wie beim Neon mit „dimorphen“ Termen[1]) zu tun haben. Die Terme $mp_{5, 6 \ldots 10}$ bauen auf einem anderen Atomrest auf als die Terme $mp_{1, 2, 3, 4}$, und entsprechend der Deutung von Grotrian[2]) beim Neonspektrum ist der Unterschied der beiden Grenzen $A = 1423$ beim Argonspektrum als Differenz der M_{21}-, M_{22}-Grenzen im Röntgengebiet[3]) zu deuten.

Zur Festlegung der Konstanten A können nur regelmäßig laufende Termfolgen benutzt werden. Am besten eignet sich die Serie mp_3 und eine Serie, deren Ursprung noch unbekannt ist und die im folgenden mit mZ bezeichnet wurde.

Es ergeben sich folgende Werte von A:

1. aus der Termfolge mp_3: $A = 1423{,}13\,\mathrm{cm}^{-1}$,
2. „ „ „ mZ: $A = 1423{,}20\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Für die Berechnung der Serien und für die Ermittlung der in den Tabellen mitgeteilten effektiven Quantenzahlen wurde der Wert $A = 1423{,}20\,\mathrm{cm}^{-1}$ gewählt. Bemerkenswert ist, daß dieser Wert von A wie im Falle des Neon nahe zusammenfällt mit dem Wert $1s_5 - 1s_3$. Im Neonspektrum ist nach den Berechnungen von Paschen $A = 780{,}0\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $1s_5 - 1s_3 = 776{,}90$, während im Argonspektrum $1s_5 - 1s_3 = 1409{,}92$ ist.

---

[1]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 565, 1924.
[2]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. 8, 116, 1921.
[3]) Eine Extrapolation aus Röntgendaten führt allerdings zu einem bedeutend kleineren Wert.

§ 5. Nach diesen Vorbemerkungen können wir dazu übergehen, die Einrichtung der folgenden Tabellen kurz zu erläutern. Die Tabelle 2 enthält etwa 230 Linien und zwar von λ 3696 an nach kurzen Wellenlängen hin alle überhaupt gemessenen Linien; oberhalb 3696 Å.-E. wurden

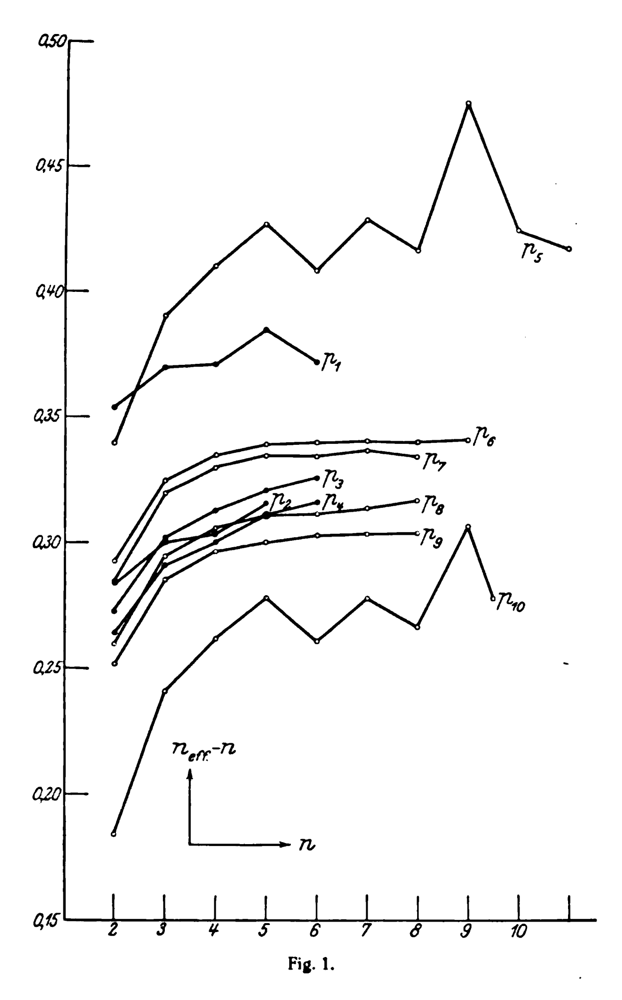


Fig. 1.

nur die zu den mitgeteilten Serien gehörigen Linien angegeben. Die Intensitätsangaben in der ersten Kolonne sind nach Schätzung an einer Aufnahme möglichst einheitlich durchgeführt; Intensität 0 bedeutet eine eben gut erkennbare Linie. Intensitätsangaben über 10 beziehen sich auf überexponierte Linien. Die Schwingungszahlen ν sind nach den

Tabellen von Kayser [1]) berechnet. Die vierte Kolonne enthält die Termdarstellung der Linien in Paschens Bezeichnung. Die Spalte „ν berechnet" gibt die aus den Mittelwerten der beobachteten Terme berechneten Wellenzahlen. In der nächsten Kolonne bedeutet „Mg." Meggers und „M." Meissner; die älteren Messungen wurden nicht mit aufgeführt, da die Werte zum Teil recht ungenau sind.

In den dann folgenden Tabellen sind die einzelnen Serien zusammengestellt; von einer Mitteilung der Serienkonstanten der Ritzschen Formel wurde Abstand genommen, dafür wurde aber für jeden Term die effektive Quantenzahl angegeben, da man so am sichersten ein Bild für die Richtigkeit der Zuordnung gewinnen kann. Außerdem sind in der Fig. 1 die Werte $n_{\text{eff.}}-n$ für die zehn Hauptserien graphisch dargestellt; die zu verschiedenen Grenzen gehörigen Terme sind durch besondere Markierung unterschieden. Die Unregelmäßigkeiten, die in dieser Darstellung deutlich zum Ausdruck kommen, sind zum Teil recht beträchtlich; besonders bemerkenswert ist der vollkommen gleiche Gang der Termfolgen $m\,p_5$ und $m\,p_{10}$.

§ 6. Von den drei Termfolgen unbekannten Ursprungs, die mit $m\,X$ $m\,Y$ und $m\,Z$ bezeichnet wurden, gehören $m\,X$ und $m\,Y$ zur kleineren, $m\,Z$ zur größeren Seriengrenze. Diese drei Serien haben als kleinste Laufzahl $m = 4$. Hiernach wäre zu vermuten, daß diese Terme f-Terme seien. Dafür spricht auch die große Wasserstoffähnlichkeit dieser Terme. Da aber die Kombination $(s\,f)$ verboten ist und zudem die eher zu erwartenden Kombinationen $(p\,f)$ fehlen, muß die Deutung dieser Terme zurückgestellt werden.

Auch im Neonspektrum scheinen die Anfänge dieser Serien zu existieren. Paschen gibt folgende Kombinationen x und y an:

	$1\,s_2-x$	$1\,s_3-x$	$1\,s_4-x$	$1\,s^5-x$
	31 164,00	32 234,09	32 592,42	33 010,88
$x =$	6 876,731	6 876,718	6 876,740	6 879,730
	$1\,s_2-y$	$1\,s_3-y$	$1\,s_4-y$	$1\,s_5-y$
	31 180,59	—	32 609,86	33 027,37
$y =$	6 860,14	—	6 860,30	6 860,24

Die zugehörigen effektiven Quantenzahlen sind für den Term x 3,99393, für y 3,98873; weitere Glieder sind in den Paschenschen Messungen nicht nachzuweisen. Dagegen scheint auch das Anfangsglied der unserer

[1]) H. Kayser, Tabelle der Schwingungszahlen, Leipzig 1925.



Tabelle 2 (S. 179 bis 183).

Intensität	λ Int. Å.-E.	ν	Kombination	ν ber.	Beobachter	Bemerkungen
8 [1]	11 590	8 625,8	$1\,s_2 - 2\,p_{10}$	8 702,22	Paschen	Messung. m. Prisma u. Thermosäule
12 [1]	10 640	9 395,9	$1\,s_3 - 2\,p_{10}$	9 548,38	Paschen	Messung. m. Prisma u. Thermosäule
0	9 784,46	10 217,49	$1\,s_2 - 2\,p_8$	10 217,52	M.	Gegen Argonnormalen zweiter Ordnung gemess.
2	9 657,90	10 351,37	$1\,s_4 - 2\,p_{10}$	10 351,44	M.	Gegen Argonnormalen zweiter Ordnung gemess.
3	9 351,04	10 687,73	$1\,s_2 - 2\,p_7$	10 687,42	M.	Gegen Argonnormalen zweiter Ordnung gemess.
5	9 224,50	10 837,72	$1\,s_2 - 2\,p_6$	10 837,71	M.	Konkavgitter u. interferometrisch
10	9 122,98	10 958,32	$1\,s_5 - 2\,p_{10}$	10 958,28	M.	Konkavgitter u. interferometrisch
8	8 667,94	11 533,60	$1\,s_3 - 2\,p_7$	11 533,58	M.	
10	8 521,442	11 731,88	$1\,s_2 - 2\,p_4$	11 731,87	Mg., M.	Interferometrisch
8	8 424,648	11 866,68	$1\,s_4 - 2\,p_8$	11 866,68	Mg., M.	Interferometrisch
15	8 408,213	11 889,86	$1\,s_2 - 2\,p_3$	11 889,86	Mg., M.	Interferometrisch
20	8 265,524	12 096,59	$1\,s_2 - 2\,p_2$	12 096,58	Mg., M.	Interferometrisch
20	8 115,309	12 319,00	$1\,s_5 - 2\,p_9$	12 319,00	Mg., M.	Interferometrisch
10	8 103,692	12 336,66	$1\,s_4 - 2\,p_7$	12 336,66	Mg., M.	Interferometrisch
15	8 014,785	12 473,52	$1\,s_5 - 2\,p_8$	12 473,50	Mg., M.	Interferometrisch
15	8 006,157	12 486,95	$1\,s_4 - 2\,p_6$	12 486,95	Mg., M.	Interferometrisch
20	7 948,176	12 578,04	$1\,s_3 - 2\,p_4$	12 578,03	Mg., M.	Interferometrisch
10	7 724,210	12 942,75	$1\,s_3 - 2\,p_2$	12 942,74	Mg., M.	Interferometrisch
10	7 723,759	12 943,50	$1\,s_5 - 2\,p_7$	12 943,50	Mg., M.	Interferometrisch
10	7 635,107	13 093,79	$1\,s_5 - 2\,p_6$	13 093,79	Mg., M.	Interferometrisch
8	7 514,650	13 303,69	$1\,s_4 - 2\,p_5$	13 303,69	Mg., M.	Interferometrisch
15	7 503,868	13 322,79	$1\,s_2 - 2\,p_1$	13 322,79	Mg., M.	Interferometrisch
2	7 471,18	13 381,08	$1\,s_4 - 2\,p_4$	13 381,05	M.	Gitter
15	7 383,978	13 539.11	$1\,s_4 - 2\,p_3$	13 539,12	Mg., M.	Interferometrisch
10	7 272,935	13 745,81	$1\,s_4 - 2\,p_2$	13 745,82	Mg.	Interferometrisch
8	7 147,042	13 987,95	$1\,s_5 - 2\,p_4$	13 987,95	Mg.	Interferometrisch
20	7 067,218	14 145,94	$1\,s_5 - 2\,p_3$	14 145,94	Mg., M.	Interferometrisch
20	6 965,431	14 352,66	$1\,s_5 - 2\,p_2$	14 352,66	Mg., M.	Interferometrisch
8	6 677,282	14 972,03	$1\,s_4 - 2\,p_1$	14 972,03	Mg.	Interferometrisch
100	4 702,317	21 260,18	$1\,s_2 - 3\,p_{10}$	21 260,19	Mg.	Interferometrisch
90	4 628,445	21 599,50	$1\,s_2 - 3\,p_8$	21 599,50	Mg.	Interferometrisch
90	4 596,096	21 751,52	$1\,s_2 - 3\,p_7$	21 751,52	Mg.	Interferometrisch
8	4 589.29	21 783,78	$1\,s_2 - 3\,p_6$	21 783,78	M.	
40	4 522.325	22 106.34	$1\,s_3 - 3\,p_{10}$	22 106,35	Mg.	Interferometrisch
80	4 510,733	22 163,15	$1\,s_2 - 3\,p_5$	22 163,15	Mg.	Interferometrisch
8	4 423,98	22 597,75	$1\,s_3 - 3\,p_7$	22 597,68	M.	
8	4 363,79	22 909,44	$1\,s_4 - 3\,p_{10}$	22 909,43	M.	
90	4 345.168	23 007,62	$1\,s_2 - 3\,p_4$	23 007,68	Mg.	Interferometrisch
70	4 335.35	23 059,75	$1\,s_2 - 3\,p_2$	23 059,79	M.	
90	4 333,561	23 069,24	$1\,s_2 - 3\,p_3$	23 069,24	Mg.	Interferometrisch
100	4 300,101	23 248,75	$1\,s_4 - 3\,p_8$	23 248,74	Mg.	Interferometrisch
100	4 272,169	23 400,75	$1\,s_4 - 3\,p_7$	23 400,76	Mg.	Interferometrisch
100	4 266,286	23 433,02	$1\,s_4 - 3\,p_6$	23 433,02	Mg.	Interferometrisch
100	4 259,362	23 471,11	$1\,s_2 - 3\,p_1$	23 471,11	Mg.	Interferometrisch
60	4 251,184	23 516,27	$1\,s_5 - 3\,p_{10}$	23 516,27	Mg.	Interferometrisch
100	4 200,678	23 799,00	$1\,s_5 - 3\,p_9$	23 799,00	Mg.	Interferometrisch
100	4 198,316	23 812,39	$1\,s_5 - 3\,p_5$	23 812,39	Mg.	Interferometrisch
100	4 191,027	23 853,80	$1\,s_3 - 3\,p_4$	23 853,84	Mg.	Interferometrisch
50	4 190,714	23 855,58	$1\,s_5 - 3\,p_8$	23 855,58	Mg.	Interferometrisch
80	4 181,884	23 905,95	$1\,s_3 - 3\,p_2$	23 905,95	Mg.	Interferometrisch
80	4 164,180	24 007,59	$1\,s_5 - 3\,p_7$	24 007,60	Mg.	Interferometrisch

[1] Diese Zahlen bedeuten Galvanometerausschläge.

Intensität	λ Int. Å.-E.	ν	Kombination	ν ber.	Beobachter	Bemerkungen
100	4158,591	24 039,85	$1 s_5 - 3 p_6$	24 039,86	Mg.	Interferometrisch
8	4054,50	24 657,01	$1 s_4 - 3 p_4$	24 656,92	} M.	
10	4045,96	24 709,06	$1 s_4 - 3 p_2$	24 709,03		
100	4044,419	24 718,44	$1 s_4 - 3 p_3$	24 718,50	Mg.	Interferometrisch
5	4032,97	24 788,64	$1 s_2 - 4 X$	24 788,71	} M.	
5	3979,71	25 120,41	$1 s_4 - 3 p_1$	25 120,35		
100	3948,980	25 315,86	$1 s_5 - 3 p_2$	25 315,87	Mg.	Interferometrisch
40	3947,50	25 325,37	$1 s_5 - 3 p_3$	25 325,32		
8	3899,86	25 634,70	$1 s_3 - 4 X$	25 634,87		
10	3894,65	25 669,00	$1 s_2 - 4 p_{10}$	25 669,02		
4	3876,07	25 792,05	$1 s_2 - 4 p_8$	25 792,14		
3	3866,28	25 857,35	$1 s_2 - 4 p_7$	25 857,43		
4	3864,26	25 870,87	$1 s_2 - 4 p_6$	25 871,16		
30	3834,68	26 070,46	$1 s_2 - 4 p_5$	26 070,49		
10	3781,35	26 438,10	$1 s_4 - 4 X$	26 437,95		
5	3775,45	26 479,41	$1 s_4 - 4 Y$	26 479,31		
15	3770,38	26 515,02	$1 s_3 - 4 p_{10}$	26 515,18		
8	3743,76	26 703,55	$1 s_3 - 4 p_7$	26 703,59		
5	3696,51	26 044,88	$1 s_5 - 4 X$	27 044,79		
10	3690,89	27 086,05	$1 s_5 - 4 Y$	27 086,15		
10	3675,22	27 201,54	$1 s_2 - 4 p_4$	27 201,62		
1	3674,05	27 210,20	$1 s_2 - 4 p_2$	27 209,81		
10	3670,64	27 235,47	$1 s_2 - 4 p_3$	27 235,48		
3	3663,76	27 286,62	$1 s_2 - 5 X$	27 286,53		
8	3659,50	27 318,38	$1 s_4 - 4 p_{10}$	27 318,26		
30	3649,83	27 390,76	$1 s_2 - 4 p_1$	27 390,66		
8	3643,09	27 441,43	$1 s_4 - 4 p_8$	27 441,38		
10	3634,44	27 506,70	$1 s_4 - 4 p_7$	27 506,67		
10	3632,64	27 520,38	$1 s_4 - 4 p_6$	27 520,40		
50	3606,51	27 719,76	$1 s_4 - 4 p_5$	27 719,73		
5	3599,67	27 772,44	$1 s_2 - 5 p_{10}$	27 772,67	} M.	
1	3588,97	27 855,22	$1 s_2 - 5 p_7$	27 855,19		
2	3588,11	27 861,91	$1 s_2 - 5 p_6$	27 861,89		
6	3582,70	27 903,98	$1 s_4 - 4 Z$	27 903,90		
0	3573,13	27 978,71				
10	3572,29	27 985,29	$1 s_2 - 5 p_5$	27 985,32		
10	3567,64	28 022,76	$1 s_5 - 4 p_9$	28 022,76		
8	3564,27	28 048,25 {	$1 s_5 - 4 p_8$ $1 s_3 - 4 p_4$	28 048,22 28 047,78		
8	3563,26	28 056,20	$1 s_3 - 4 p_2$	28 055,97		
1	3559,51	28 085,76				
8	3555,97	28 113,72	$1 s_5 - 4 p_7$	28 113,51		
10	3554,30	28 126,93	$1 s_5 - 4 p_6$	28 126,92		
6	3553,58	28 132,63	$1 s_3 - 5 X$	28 132,69		
0	3544,76	28 202,63				
6	3506,46	28 510,66	$1 s_5 - 4 Z$	28 510,74		
5	3493,25	28 618,48	$1 s_3 - 5 p_{10}$	28 618,83		
2	3490,50	28 641,02	$1 s_2 - 6 X$	28 641,31		
3	3483,17	28 701,30	$1 s_3 - 5 p_7$	28 701,35		
1	3465,15	28 850,55	$1 s_4 - 4 p_4$	28 850,86		
0	3464,08	28 859,45	$1 s_4 - 4 p_2$	28 859,05		
10	3461,07	28 884,56	$1 s_4 - 4 p_3$	28 884,62		
2	3457,81	28 911,79	$1 s_2 - 6 p_{10}$	28 911,92		
5	3454,94	28 935,80	$1 s_4 - 5 X$	28 935,77		

Intensität	λ Int. Å.E.	ν	Kombination	ν ber.	Beobachter	Bemerkungen
2	3452,32	28 957,76	$1 s_4 - 5 Y$	28 957,61		
1	3449,52	28 981,26	$1 s_2 - 6 p_6$	28 981,21		
5	3442,58	29 039,69	$1 s_2 - 6 p_5$	29 039,62		
			$1 s_4 - 4 p_1$	29 040,00		
2	3418,51	29 244,15	$1 s_2 - 5 p_4$	29 243,81		
2	3417,68	29 251,25	$1 s_2 - 5 p_2$	29 251,25		
3	3416,80	29 258,79	$1 s_2 - 5 p_3$	29 258,69		
6	3406,17	29 350,10	$1 s_2 - 5 p_1$	29 350,10		
5	3397,90	29 421,53	$1 s_4 - 5 p_{10}$	29 421,91		
10	3393,73	29 457,68	$1 s_2 - 7 X$	29 457,46		
			$1 s_5 - 5 p_4$	29 457,70		
8	3392,81	29 465,67	$1 s_5 - 4 p_2$	29 465,89		
2	3392,31	29 470,02	$1 s_4 - 5 p_8$	29 470,21		
2	3390,29	29 487,57	$1 s_3 - 6 X$	29 487,47		
5	3389,85	29 491,39	$1 s_5 - 4 p_3$	29 491,46		
5	3388,35	29 504,45	$1 s_4 - 5 p_7$	29 504,43		
5	3387,58	29 511,15	$1 s_4 - 5 p_6$	29 511,13		
1	3383,98	29 542,55	$1 s_5 - 5 X$	29 542,61		
5	3381,49	29 564,30	$1 s_5 - 5 Y$	29 564,45		
2	3372,88	29 639,79	$1 s_5 - 7 p_{10}$	29 639,79		
10	3373,47	29 634,58	$1 s_4 - 5 p_5$	29 634,56		
0	3368,84	29 675,32	$1 s_2 - 4 p_6$	29 675,09		
5	3363,47	29 722,69	$1 s_2 - 7 p_5$	29 722,81		
4	3359,48	29 757,99	$1 s_3 - 6 p_{10}$	29 758,08		
0	3352,20	29 822,61	$1 s_3 - 6 p_7$	29 822,68		
0	3350,89	29 834,09				
1	3336,60	29 962,04				
1	3333,84	29 986,84	$1 s_2 - 8 X$	29 986,59	M.	
1	3328,19	30 037,75				
1	3325,95	30 057,98				
8	3325,50	30 062,05	$1 s_5 - 5 p_9$	30 062,05		
6	3323,82	30 077,25	$1 s_5 - 5 p_8$	30 077,05		
3	3322,44	30 089,73	$1 s_3 - 5 p_4$	30 089,73		
3	3321,58	30 097,52	$1 s_3 - 5 p_2$	30 097,41		
1	3320,67	30 105,76	$1 s_2 - 8 p_{10}$	30 105,70		
3	3320,06	30 111,30	$1 s_5 - 5 p_7$	30 111,27		
10	3319,34	30 117,84	$1 s_5 - 5 p_6$	30 117,88		
0	3317,54	30 134,18	$1 s_2 - 8 p_6$	30 134,01		
1	3314,49	30 161,90	$1 s_2 - 8 p_5$	30 162,13		
1	3312,71	30 178,11				
2	3310,47	30 198,53				
5	3300,39	30 290,76	$1 s_4 - 6 X$	30 290,55		
1	3299,26	30 301,13	$1 s_4 - 6 Y$	30 301,01		
0	3299,02	30 303,34	$1 s_3 - 7 X$	30 303,62		
2	3289,95	30 386,87	$1 s_4 - 5 Z$	30 386,64		
2	3289,39	30 392,05	$1 s_2 - 6 p_3$	30 392,14		
1	3285,10	30 431,64	$1 s_2 - 6 p_1$	30 431,64		
0	3283,74	30 444,34	$1 s_2 - 9 p_{10}$	30 444,45		
0	3282,70	30 453,99	$1 s_2 - 9 p_6$	30 453,97		
2	3279,25	30 486,02	$1 s_3 - 7 p_{10}$	30 486,09		
2	3278,93	30 489,00	$1 s_2 - 9 p_5$	30 489,34		
1	3275,72	30 518,88	$1 s_3 - 7 p_7$	30 518,99		
4	3271,16	30 561,42	$1 s_4 - 6 p_{10}$	30 561,16		
0 u	3266,34	30 606,51	$1 s_4 - 6 p_8$	30 606,16		

Intensität	λ Int. Å.-E.	ν	Kombination	ν ber.	Beobachter	Bemerkungen
2	3264,29	30 625,73	$1\,s_4 - 6\,p_7$	30 625,76		
2	3263,78	30 630,51	$1\,s_4 - 6\,p_6$	30 630,45		
8	3257,58	30 688,80	$1\,s_4 - 6\,p_5$	30 688,86		
1	3256,20	30 701,82	$1\,s_2 - 10\,p_5$	30 701,90		
1 u	3243,71	30 820,03				
1 u	3243,12	30 825,64				
1 d?	3242,40	30 832,49	$1\,s_3 - 8\,X$	30 832,76		
0 0	3238,49	30 869,71	$1\,s_2 - 11\,p_5$	30 870,18		
1	3235,57	30 897,57	$1\,s_5 - 6\,X$	30 897,47		
8	3234,51	30 907,70	$1\,s_4 - 5\,p_3$	30 907,93		
			$1\,s_4 - 6\,Y$	30 907,85		
2	3229,91	30 951,72	$1\,s_3 - 8\,p_{10}$	30 951,86		
5	3225,58	30 993,26	$1\,s_5 - 5\,Z$	30 993,48		
1	3213,84	31 106,47	$1\,s_4 - 7\,X$	31 106,70		
1	3212,99	31 114,70	$1\,s_4 - 17\,Y$	31 114,71		
1	3211,99	31 124,39	$1\,s_2 - 7\,p_1$	31 124,39		
1	3211,36	31 130,49				
4	3207,50	31 167,95	$1\,s_5 - 6\,p_{10}$	31 168,00		
4	3203,66	31 205,32	$1\,s_5 - 6\,p_9$	31 205,32		
3	3202,85	31 213,00	$1\,s_5 - 6\,p_8$	31 213,00		
2	3201,12	31 230,07	$1\,s_3 - 6\,p_4$	31 230,07		
1	3200,84	31 232,86	$1\,s_5 - 6\,p_7$	31 232,60		
8	3200,39	31 237,19	$1\,s_5 - 6\,p_6$	31 237,19		
3	3195,12	31 288,72	$1\,s_4 - 7\,p_{10}$	31 289,03		
0	3194,93	31 290,56	$1\,s_3 - 9\,p_{10}$	31 290,61		
1	3191,72	31 322,04	$1\,s_4 - 7\,p_7$	31 322,07		
1	3191,50	31 324,20	$1\,s_4 - 7\,p_6$	31 324,33		
3	3186,63	31 372,02	$1\,s_4 - 7\,p_5$	31 372,05	M.	
1	3173,71	31 499,78	$1\,s_5 - 5\,p_4$	31 499,89		
9	3172,96	31 507,23	$1\,s_5 - 5\,p_2$	31 507,33		
3	3172,18	31 515,00	$1\,s_5 - 5\,p_3$	31 514,76		
3	3160,06	31 635,84	$1\,s_4 - 8\,X$	31 635,83		
0	3159,55	31 640,95	$1\,s_4 - 8\,Y$	31 640,96		
2	3152,29	31 713,81	$1\,s_5 - 7\,X$	31 713,54		
2	3151,52	31 721,57	$1\,s_5 - 7\,Y$	31 721,55		
0 0	3150,42	31 732,69	$1\,s_4 - 6\,Z$	31 732,60		
0	3148,20	31 755,02	$1\,s_4 - 8\,p_{10}$	31 754,94		
0	3145,63	31 780,95	$1\,s_4 - 8\,p_7$	31 780,95		
0	3145,42	31 783,08	$1\,s_4 - 8\,p_6$	31 783,25		
2	3142,60	31 811,60	$1\,s_4 - 8\,p_5$	31 811,37		
1	3137,70	31 861,28				
1	3134,27	31 896,14	$1\,s_5 - 7\,p_{10}$	31 895,87		
2	3132,87	31 910,39	$1\,s_5 - 7\,p_9$	31 910,39		
1	3132,31	31 916,10	$1\,s_5 - 7\,p_8$	31 916,10		
1	3131,04	31 929,04	$1\,s_5 - 7\,p_7$	31 928,91		
			$(1\,s_3 - 7\,p_4)$?			
5	3130,80	31 931,49	$1\,s_5 - 7\,p_6$	31 931,17		
0 u	3121,62	32 025,39				
2	3120,06	32 041,40	$1\,s_4 - 6\,p_3$	32 041,38		
2	3117,85	32 064,12				
2	3116,63	32 076,67				
0	3116,22	32 080,88	$1\,s_4 - 6\,p_1$	32 080,88		
0	3114,96	32 093,85	$1\,s_4 - 9\,p_{10}$	32 093,69		
0 u	3114,10	32 102,73	$1\,s_4 - 9\,p_7$	32 102,73		
			$1\,s_4 - 9\,p_6$	32 103,21		

Intensität	λ Int. Å.-E.	ν	Kombination	ν ber.	Beobachter	Bemerkungen
2	3110,66	32 138,54	$1s_4 - 9p_5$	32 138,48	M.	
2	3100,09	32 247,80	$1s_5 - 8Y$	32 247,80		
0	3092,97	32 322,04	$1s_4 - 10p_{10}$			
1	3091,32	32 339,34	$1s_5 - 6Z$	32 339,44		
0	3090,18	32 351,21	$1s_4 - 10p_5$	32 351,13		
0 u	3089,79	32 355,30				
1	3089,17	32 361,79	$1s_5 - 8p_{10}$	32 361,78		
0	3087,81	32 376,12	$1s_5 - 8p_9$	32 376,12		
0 u	3087,31	32 381,28	$1s_5 - 8p_8$	32 381,28		
1	3086,47	32 390,10	$1s_5 - 8p_6$	32 390,09		
00	3083,30	32 423,40				
0 u	3081,58	32 441,48				
0 u	3080,84	32 449,29				
0 u	3080,00	32 458,13				
00	3074,15	32 519,90	$1s_4 - 11p_5$	32 519,42		
00	3066,89	32 596,87				
0	3065,73	32 609,21	$1s_5 - 9Y$	32 609,21		
3	3063,44	32 633,59	$1s_5 - 6p_6$	32 633,59		
0	3062,82	32 640,19	$1s_5 - 6p_4$	32 640,00		
2	3062,06	32 648,29	$1s_5 - 6p_3$	32 648,22		
00	3059,77	32 672,73				
2	3056,28	32 710,02	$1s_5 - 9p_6$	32 710,05		
0	3034,86	32 940,88	$1s_5 - 10p_6$			
0	3033,47	32 955,99				
0	3032,37	32 967,94				
0	2994,05	33 389,86				
2	2979,01	33 558,44				blaues Spektrum
0	2961,63	33 755,36				
0	2961,00	33 762,54				
2	2942,87	33 970,52				blaues Spektrum

Serie mZ entsprechenden Neonserie vorhanden zu sein, die also im Neon zur L_{21}-Grenze gehören würde. Die beiden noch nicht eingeordneten Linien $\nu = 33\,804,85$ und $33\,387,63$ zeigen in der Tat fast annähernd die Differenz $1s_5 - 1s_4$ und ergeben mit den Werten $1s_5$ bzw. $1s_4$ den auf die L_{22}-Grenze bezogenen Wert des Termes zu 6182,53, also auf L_{21} bezogen (+ 780,50) 6963,03. Diesem Term entspricht eine effektive Quantenzahl 3,969 10, so daß die eben ausgesprochene Vermutung an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Vielleicht lassen sich bei Verwendung einer langen Röhre auch im Neon weitere Glieder dieser Kombinationen nachweisen. Entsprechende Versuche sind in Vorbereitung.

Zu der Termfolge mp_5 ist zu bemerken, daß von der Kombination $1s_2 - 2p_5$, die relativ stark sein sollte, auch auf stark überexponierten Prismenaufnahmen keine Spur zu finden ist. Ebenso merkwürdig ist bei der Serie mp_{10} das Ausfallen der beiden Kombinationen $1s_5 - 4p_{10}$ und $1s_5 - 5p_{10}$; bei der Serie mp_4 fehlt $1s_5 - 4p_4$.

Hauptserien mp_1.

Grenzen: $1s_2 = 31711{,}62$; $1s_4 = 33360{,}86$; $A = 1423{,}20$.

Komb.	m	2	3	4	5	6
s_2p_1	λ	7 503,868	4 259,362	3 649,83	3 406,17	3 285,10
	ν	13 322,79	23 471,11	27 390,76	29 350,10	30 431,64
	mp_1	18 388,83	8 240,51	4 320,86	2 361,52	1 279,98
s_4p_1	λ	6 677,282	3 979,71	3 442,58	berechnet: 3 224,96	3 116,22
	ν	14 972,03	25 120,41	29 039,69		32 080,88
	mp_1	18 388,83	8 240,45	4 321,17		1 279,98
	mp_1	18 388,83	8 240,51	4 320,86	2 361,52	1 279,98
	$mp_1 + A$	19 812,03	9 663,71	5 744,06	3 784,72	2 703,18
	$\sqrt{\frac{R}{mp_1+A}}$	2,35348	3,36978	4,37084	5,38463	6,37143

$1s_2 - 7p_1$: $\lambda = 3211{,}99$; $\nu = 31\,124{,}39$;

$7p_1 = 587{,}23$; $7p_1 + A = 2010{,}43$;

$$\sqrt{\frac{R}{7p_1 + A}} = 7{,}38805\ ^{1)}.$$

Hauptserien mp_2.

Grenzen: $1s_2 = 31711{,}62$; $1s_3 = 32557{,}78$; $1s_4 = 33360{,}86$; $1s_5 = 33967{,}70$. $A = 1423{,}20$.

Komb.	m	2	3	4	5	6	7
s_2p_2	λ	8 265,524	4 335,35	3 674,05	3 417,68		
	ν	12 096,59	23 059,75	27 210,20	29 251,25		
	mp_2	19 615,03	8 651,87	4 501,42	2 460,37		
s_3p_2	λ	7 724,210	4 181,884	3 563,26	3 321,58		
	ν	12 942,75	23 905,95	28 056,20	30 097,52		
	mp_2	19 615,03	8 651,83	4 501,58	2 460,26		
s_4p_2	λ	7 272,935	4 045,96	3 464,08			
	ν	13 745,81	24 709,06	28 859,45			
	mp_2	19 615,05	8 651,80	4 501,41			
s_5p_2	λ	6 965,432	3 948,980	3 392,81	3 172,96	3 063,44	
	ν	14 352,66	25 315,86	29 465,67	31 507,23	32 633,59	
	mp_2	19 615,04	8 651,84	4 502,03	2 460,47	1 334,11	
	mp_2	19 615,04	8 651,83	4 501,81	2 460,37	1 334,11	
	$mp_2 + A$	21 038,24	10 075,03	5 925,01	3 883,57	2 757,31	
	$\sqrt{\frac{R}{mp_2+A}}$	2,28386	3,30028	4,30358	5,31568	6,30858 [1]	

[1] Diese Werte wurden bei der Korrektur zugefügt und sind in der Figur nachzutragen.

Hauptserien mp_3.

Grenzen: $1\,s_2 = 31\,711{,}62$; $1\,s_4 = 33\,360{,}86$; $1\,s_5 = 33\,967{,}70$;
$A = 1\,423{,}20$.

	m	2	3	4	5	6
s_2p_3	λ	8 408,213	4 333,561	3 670,64	3 416,80	3 289,39
	ν	11 889,86	23 069,24	27 235,37	29 258,79	30 392,05
	mp_3	19 821,76	8 642,38	4 476,25	2 452,83	1 319,57
s_4p_3	λ	7 383,978	4 044,419	3 461,07	3 234,51	3 120,06
	ν	13 539,11	24 718,44	28 884,56	30 907,60	32 041,40
	mp_3	19 821,75	8 642,42	4 476,30	2 453,26	1 319,46
s_5p_3	λ	7 067,218	3 947,50	3 389,85	3 172,18	3 062,06
	ν	14 145,94	25 325,37	29 491,39	31 515,00	32 648,29
	mp_3	19 821,76	8 642,33	4 476,31	2 452,70	1 319,41
Mittel	mp_3	19 821,76	8 642,38	4 476,24	2 452,93	1 319,48
	$mp_3 + A$	21 244,96	10 065,58	5 899,44	3 876,13	2 742,68
	$\sqrt{\frac{R}{mp_3+A}}$	2,27272	3,30183	4,31289	5,32078	6,32538

Hauptserien mp_4.

Grenzen: $1\,s_2 = 31\,711{,}62$; $1\,s_3 = 32\,557{,}78$; $1\,s_4 = 33\,360{,}86$; $1\,s_5 = 33\,967{,}70$
$A = 1423{,}20$.

	m	2	3	4	5	6	7
s_2p_4	λ	8 521,442	4 345,168	3 675,22	3 418,51		
	ν	11 731,88	23 007,62	27 201,54	29 244,15		
	mp_4	19 979,74	8 704,00	4 510,08	2 467,47		
s_3p_4	λ	7 948,176	4 191,027	3 564,27	3 322,44	3 201,12	3 131,04?
	ν	12 578,04	23 853,80	28 048,25	30 089,73	31 230,07	31 929,04
	mp_4	19 979,74	8 703,98	4 509,53	2 468,05	1 327,71	628,74
s_4p_4	λ	7 471,18	4 054,50	3 465,15			
	ν	13 381,08	24 657,01	28 850,55			
	mp_4	19 979,78	8 703,85	4 510,31			
s_5p_4	λ	7 147,042		3 393,73	3 173,71	3 062,82	
	ν	13 987,95		29 457,68	31 499,78	32 640,19	
	mp_4	19 979,75		4 510,02	2 467,92	1 327,51	
Mittel	mp_4	19 979,75	8 703,94	4 510,00	2 467,81	1 327,71	
	$mp_4 + A$	21 402,95	10 127,14	5 933,20	3 891,01	2 750,91	
	$\sqrt{\frac{R}{mp_4+A}}$	2,26432	3,29178	4,30061	5,31060	6,31591	

Hauptserien mp_5.

Grenzen: $1s_2 = 31\,711{,}62$; $1s_4 = 33\,360{,}86$.

Komb.	m	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
s_2p_5	λ	8 578	4 510,733	3 834,68	3 572,29	3 442,58	3 363,47	3 314,49	3 278,95	3 256,20	3 238,49
	ν	*10 654,45*	22 163,15	26 070,46	27 985,29	29 039,69	29 722,69	30 161,90	30 489,19	30 701,82	30 869,71
	mp_5		9 548,47	5 641,16	3 726,33	2 671,93	1 988,93	1 549,72	1 222,43	1 009,80	841,91
s_4p_5	λ	7 514,650	4 198,316	3 606,51	3 373,47	3 257,58	3 186,63	3 142,60	3 110,66	3 090,18	3 074,15
	ν	13 303,69	23 812,39	27 719,76	29 634,58	30 688,80	31 372,17	31 811,60	32 138,54	32 351,21	32 519,90
	mp_5	20 057,17	9 548,47	5 641,10	3 726,28	2 672,06	1 988,69	1 549,26	1 222,32	1 009,65	840,96
Mittel	mp_5	20 057,17	9 548,47	5 641,13	3 726,30	2 672,00	1 988,81	1 549,49	1 222,38	1 009,72	841,44
	$\sqrt{\frac{R}{mp_5}}$	2,33905	3,39006	4,41055	5,42671	6,40842	7,42832	8,41612	9,47500	10,42489	11,417

Hauptserien mp_6.

Grenzen: $1s_2 = 31\,711{,}62$; $1s_4 = 33\,360{,}86$; $1s_5 = 33\,967{,}70$.

Komb.	m	2	3	4	5	6	7	8	9
s_2p_6	λ	9 224,50	4 589,29	3 864,26	3 588,11	3 449,52	3 368,84	3 317,54	3 283,74
	ν	10 837,72	21 783,78	25 870,87	27 861,91	28 981,26	29 675,32	30 131,18	30 453,99
	mp_6	20 873,90	9 927,84	5 840,75	3 849,71	2 730,36	2 036,30	1 577,44	1 257,63
s_4p_6	λ	8 006,157	4 266,286	3 632,64	3 387,58	3 263,78	3 191,50	3 145,42	3 114,10
	ν	12 486,95	23 433,02	27 520,38	29 511,15	30 630,51	31 324,01	31 783,08	32 102,73
	mp_6	20 873,91	9 927,84	5 840,48	3 849,71	2 730,35	2 036,85	1 577,78	1 258,13
s_5p_6	λ	7 635,107	4 158,591	3 554,30	3 319,34	3 200,39	3 130,80	3 086,47	3 056,28
	ν	13 093,79	24 039,85	28 126,93	30 117,84	31 237,19	31 931,49	32 390,10	32 710,02
	mp_6	20 873,91	9 927,85	5 840,45	3 849,77	2 730,51	2 036,21	1 577,60	1 257,68
Mittel	mp_6	20 873,91	9 927,84	5 840,46	3 849,73	2 730,41	2 036,53	1 577,61	1 257,65
	$\sqrt{\frac{R}{mp_6}}$	2,29283	3,32466	4,33462	5,33899	6,33963	7,34055	8,33995	9,34102

Hauptserien $m p_7$. Grenzen: $1 s_2$ = 31 711,62; $1 s_3$ = 32 557,78; $1 s_4$ = 33 360,86; $1 s_5$ = 33 967,70.

Komb.	m	2	3	4	5	6	7	8	9
$s_2 p_7$	λ	9 354,04	4 596,096	3 866,28	3 588,97				
	ν	10 687,73	21 751,53	25 857,35	27 855,22				
	$m p_7$	21 023,89	9 960,09	5 851,27	3 856,40				
$s_3 p_7$	λ	8 667,94	4 423,98	3 743,76	3 483,17	3 352,20	3 275,72		
	ν	11 533,60	22 597,75	26 703,55	28 701,30	29 822,61	30 518,88		
	$m p_7$	21 024,18	9 960,03	5 854,23	3 856,48	2 735,17	2 038,90		
$s_4 p_7$	λ	8 103,692	4 272,169	3 634,44	3 388,35	3 264,29	3 191,72	3 145,63	3 114,10
	ν	12 336,66	23 400,75	27 506,70	29 504,45	30 625,73	31 322,04	31 780,95	32 102,73
	$m p_7$	21 024,20	9 960,11	5 854,16	3 856,41	2 735,13	2 038,82	1 579,91	1 258,13
$s_5 p_7$	λ	7 723,759	4 164,180	3 555,97	3 320,06	3 200,84	3 131,04		
	ν	12 943,50	24 007,59	28 113,72	30 111,30	31 232,86	31 929,04		
	$m p_7$	21 024,20	9 960,11	5 853,98	3 856,40	2 734,90	2 038,66		
Mittel	$m p_7$	21 024,20	9 960,10	5 854,19	3 856,43	2 735,10	2 038,79	1 579,91	1 258,13
	$\sqrt{\frac{R}{m p_7}}$	2,28462	3,31927	4,32953	5,33437	6,33408	7,33648	8,33408	

Hauptserien $m p_8$. Grenzen: $1 s_2$ = 31 711,62; $1 s_4$ = 33 360,86; $1 s_5$ = 33 967,70.

Komb.	m	2	3	4	5	6	7	8
$s_2 p_8$	λ	9 784,46	4 628,445	3 876,07				
	ν	10 217,49	21 599,50	25 792,05				
	$m p_8$	21 494,13	10 112,12	5 919,57				
$s_4 p_8$	λ	8 424,650	4 300,101	3 643,09	3 392,31	3 266,34		
	ν	11 866,68	23 248,75	27 441,43	29 470,02	30 606,51		
	$m p_8$	21 494,16	10 112,11	5 919,43	3 890,84	2 754,35		
$s_5 p_8$	λ	8 014,786	4 190,714	3 564,27	3 323,82	3 202,85	3 132,31	3 087,31
	ν	12 473,52	23 855,58	28 048,25	30 077,25	31 213,00	31 916,10	32 381,28
	$m p_8$	21 494,18	10 112,12	5 919,45	3 890,45	2 754,70	2 051,60	1 586,42
Mittel	$m p_8$	21 494,16	10 112,12	5 919,48	3 890,65	2 754,70	2 051,60	1 586,42
	$\sqrt{\frac{R}{m p_8}}$	2,25959	3,29422	4,30560	5,31084	6,31156	7,31354	8,31697

Hauptserie $m p_9$.

Grenze: $1 s_5 = 33\,967{,}70$.

Komb.	m	2	3	4	5	6	7	8
$s_5 p_9$	λ	8 115,310	4 200,678	3 567,64	3 325,50	3 203,66	3 132,87	3 087,81
	ν	12 319,00	23 799,00	28 022,76	30 062,05	31 205,32	31 910,39	32 376,12
	$m p_9$	21 648,70	10 168,70	5 944,94	3 905,65	2 762,38	2 057,31	1 591,58
	$\sqrt{\frac{R}{m p_9}}$	2,25153	3,28505	4,29636	5,30063	6,30280	7,30339	8,30347

Hauptserien $m p_{10}$.

Grenzen: $1 s_2 = 31\,711{,}62$; $1 s_3 = 32\,557{,}78$; $1 s_4 = 33\,360{,}86$; $1 s_5 = 33\,967{,}70$.

Komb.	m	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$s_2 p_{10}$	λ	11 590 ?	4 702,317	3 894,65	3 599,67	3 457,81	3 372,88	3 320,67	3 283,74	
	ν	*8 702,22*	21 260,18	25 669,00	27 772,44	28 911,79	29 639,79	30 105,76	30 444,34	
	$m p_{10}$	*23 009,40*	10 451,44	6 042,62	3 939,18	2 799,83	2 071,83	1 605,86	1 267,28	
$s_3 p_{10}$	λ	10 640 ?	4 522,325	3 770,38	3 493,25	3 359,48	3 279,25	3 229,91	3 194,93	
	ν	*9 548,38*	22 106,34	26 515,02	28 618,48	29 757,99	30 486,02	30 951,72	31 290,56	
	$m p_{10}$	*23 009,40*	10 451,44	6 042,76	3 939,30	2 799,79	2 071,76	1 606,06	1 267,22	
$s_4 p_{10}$	λ	9 657,90	4 363,79	3 659,50	3 397,90	3 271,16	3 195,12	3 148,20	3 114,96	3 092,97
	ν	10 351,37	22 909,44	27 318,38	29 421,53	30 561,42	31 288,72	31 755,02	32 093,85	32 322,04
	$m p_{10}$	23 009,49	10 451,42	6 042,48	3 939,36	2 799,44	2 072,14	1 605,84	1 267,01	1 038,82
$s_5 p_{10}$	λ	9 122,98	4 251,184			3 207,50	3 134,27	3 089,17		
	ν	10 958,32	23 516,27			31 167,95	31 896,14	32 361,79		
	$m p_{10}$	23 009,38	10 451,43			2 799,75	2 071,56	1 605,91		
	$m p_{10}$	23 009,42	10 451,43	6 042,60	3 939,28	2 799,70	2 071,83	1 605,92	1 267,17	
	$\sqrt{\frac{R}{m p_{10}}}$	2,18386	3,24031	4,26147	5,27792	6,26052	7,27771	8,26624	9,30610	10,2778

Serie mX.

Grenzen: $1 s_2 = 31\,711{,}62$; $1 s_3 = 32\,557{,}78$; $1 s_4 = 33\,360{,}86$; $1 s_5 = 33\,967{,}70$.

Komb.	m	4	5	6	7	8
$s_2 X$	λ	4 032,97	3 663,76	3 490,50	3 393,73	3 333,84
	ν	24 788,64	27 286,62	28 641,02	29 457,68	29 986,84
	mX	6 922,98	4 425,00	3 070,60	2 253,94	1 724,78
$s_3 X$	λ	3 899,86	3 553,58	3 390,29	3 299,02	3 242,20
	ν	25 634,70	28 132,63	29 487,57	30 303,34	30 832,49
	mX	6 923,08	4 425,15	3 070,21	2 254,44	1 725,29
$s_4 X$	λ	3 781,35	3 454,94	3 300,39	3 213,84	3 160,06
	ν	26 438,10	28 935,80	30 290,67	31 106,47	31 635,84
	mX	6 922,76	4 425,06	3 070,19	2 254,39	1 725,02
$s_5 X$	λ	3 696,51	3 383,98	3 235,57	3 152,29	
	ν	27 044,88	29 542,55	30 897,47	31 713,81	
	mX	6 922,82	4 425,15	3 070,23	2 253,89	
	mX	6 922,91	4 425,09	3 070,31	2 254,16	1 725,03
	$\sqrt{\frac{R}{mX}}$	3,98134	4,97981	5,97837	6,97721	7,97583

Serie mY.

Grenzen: $1 s_4 = 33\,360{,}86$; $1 s_5 = 33\,967{,}70$.

Komb.	m	4	5	6	7	8
$s_4 Y$	λ	3 775,45	3 452,32	3 299,26	3 212,99	3 159,55
	ν	26 479,41	28 957,76	30 301,13	31 114,70	31 640,95
	mY	6 881,45	4 403,10	3 059,73	2 246,16	1 719,91
$s_5 Y$	λ	3 690,89	3 381,49	3 234,51	3 151,52	3 100,09
	ν	27 086,05	29 564,30	30 907,70	31 721,57	32 247,80
	mY	6 881,65	4 403,40	3 059,97	2 246,13	1 719,90
	mY	6 881,55	4 403,25	3 059,85	2 246,15	1 719,90
	$\sqrt{\frac{R}{mY}}$	3,99329	4,99215	5,98858	6,98964	7,98772

Ferner ist die Linie $\lambda = 3065{,}73$, $\nu = 32\,609{,}21$ zu deuten als $1 s_5 - 9 Y$; $9 Y = 1358{,}49$, $m_{\text{eff}} = 8{,}98764$.

Serie mZ.

Grenzen: $1 s_4 = 33\,360{,}86$; $1 s_5 = 33\,967{,}70$; $A = 1423{,}20$.

Komb.	m	4	5	6
$s_4 Z$	λ	3 582,70	3 289,95	3 150,42
	ν	27 903,98	30 386,87	31 732,69
	mZ	5 456,88	2 973,99	1 628,17
$s_5 Z$	λ	3 506,46	3 225,58	3 091,32
	ν	28 510,66	30 993,26	32 339,34
	mZ	5 457,04	2 974,44	1 628,36
	mZ	5 456,96	2 974,22	1 628,26
	$mZ + A$	6 880,26	4 397,42	3 051,46
	$\sqrt{\frac{R}{mZ+A}}$	3,99370	4,99559	5,99662

Tabelle 3. Die p-Terme des Argonspektrums.

Term \ m	2	3	4	5	6	7	8	9
$m p_1$	18 388,83	8 240,51	4320,86	2361,52	1279,98	587,23		
$m p_2$	19 615,04	8 651,83	4501,81	2460,37	1334,11			
$m p_3$	19 821,76	8 642,38	4476,24	2452,93	1319,48			
$m p_4$	19 979,75	8 703,94	4510,00	2467,81	1327,71			
$m p_5$	20 057,17	9 548,47	5641,13	3726,30	2672,00	1988,81	1549,49	1222,38
$m p_6$	20 873,91	9 927,84	5840,46	3849,73	2730,41	2036,53	1577,61	1257,65
$m p_7$	21 024,20	9 960,10	5854,19	3856,43	2735,10	2038,79	1579,91	1258,13
$m p_8$	21 494,13	10 112,12	5919,48	3890,65	2754,70	2051,60	1586,42	
$m p_9$	21 648,70	10 168,70	5944,94	3905,65	2762,38	2057,31	1591,58	
$m p_{10}$	23 009,42	10 451,43	6042,50	3938,95	2799,70	2071,83	1605,92	1267,17

$10 p_5 = 1\,009{,}72$; $10 p_6 = 999{,}76$; $11 p_5 = 841{,}44$.

Der für die Messungen zur Verfügung stehende Glasspektrograph mit Prisma und Plangitter wurde seinerzeit aus Mitteln der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich beschafft. Dem Kuratorium der Stiftung bin ich für die stete Unterstützung während meiner Züricher Zeit zum größten Danke verpflichtet. Für die leihweise Überlassung des Instrumentes möchte ich Herrn Prof. Edgar Meyer auch an dieser Stelle herzlich danken.

Der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft gebührt mein aufrichtiger Dank für die Anschaffung eines Zeissschen Komparators.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut d. Universität, Juli 1926.

Über Dissoziation heteropolarer Moleküle durch Lichtabsorption.

Von **V. Kondratjew** aus Leningrad, zurzeit Göttingen.

(Eingegangen am 22. Juli 1926.)

Durch Wiederholung und Erweiterung einer Arbeit von Terenin (ZS. f. Phys. 37, 98, 1926) wird gezeigt, daß Salzmoleküle durch Lichtabsorption in einem Elementarakt in ein angeregtes Metallatom und ein ungeladenes Halogenatom zerlegt werden können.

In einer Reihe von Arbeiten ist gezeigt worden, daß einem Molekül durch Lichtabsorption gleichzeitig mit dem Übergang eines Elektrons in einen höheren Quantenzustand so viel Schwingungsenergie zugeführt werden kann, daß das Molekül dissoziiert, wenn durch die Anregung die Bindungsenergie des Moleküls stark verändert wird. Franck[1]), der zuerst auf einen solchen Zusammenhang hingewiesen hat, hat damals jedoch der Meinung Ausdruck gegeben, daß diese in einem Akt stattfindende Dissoziation eines Moleküls durch Lichtabsorption nur bei solchen Molekülen möglich sei, die durch van der Waalssche Kräfte gebunden seien, d. h. in denen die Elektronenbahnen der Bestandteile des Moleküls sich im molekularen und atomaren Zustande durch die gleichen Quantenzahlen beschreiben lassen. Durch eine Arbeit von Bonhoeffer und Steiner über die Absorption des Jodwasserstoffs[2]), die Herrn Franck freundlicherweise von den Autoren in der Korrektur zugänglich gemacht ist, sowie durch Untersuchungen über die Absorptionsspektren von Salzdämpfen, die augenblicklich hier im Institut im Gange sind, ist es jedoch wahrscheinlich gemacht, daß auch heteropolare Moleküle durch Lichtabsorption in einem Elementarakt zerlegt werden können. Der Elektronensprung hierbei besteht in einem Übergang vom negativen Partner des Moleküls zum positiven Partner. Dieses Faktum zeigt, was schon durch die Untersuchung von Sponer und Birge[3]) über Sauerstoff sowie Untersuchungen von Wittmer[4]) über Wasserstoff nahegelegt ist, daß der

---

[1]) Trans. Faraday Soc. **21**, 1, 1925; ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926; siehe ferner E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925; K. L. Wolf, ebenda **35**, 490, 1926; H. Kuhn, Die Naturwissenschaften **14**, Heft 25, 1926.

[2]) Erscheint demnächst in der ZS. f. phys. Chem.

[3]) Noch nicht erschienen.

[4]) Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 238, 1926.

genannte Dissoziationsprozeß bei allen Molekülsorten stattfinden kann, bei denen die Vorbedingung der starken Änderung der Bindung durch Anregung eines Quantensprunges erfüllt ist.

Vor kurzem hat nun Terenin[1]) in dieser Zeitschrift eine Arbeit veröffentlicht, in der unter anderem gezeigt wurde, daß man bei Belichtung von Natriumjodid mit Wellenlängen, die kürzer sind als $\lambda = 2500$ Å, das Licht der *D*-Linien als Fluoreszenzlicht erhalten kann. Terenin deutet diese Beobachtung durch die Annahme, daß ein angeregtes Natriumjodidmolekül, dessen Anregungsenergie größer ist als die Summe von Dissoziationsarbeit in Atomen plus der Anregungsenergie des Natriumatoms, bei Zusammenstößen in ein angeregtes Natriumatom und ein neutrales Jodatom zerfällt. Auf Grund der oben genannten Erfahrungen sollte man jedoch annehmen, daß dieser Prozeß nicht erst durch Zusammenstöße eines angeregten Moleküls hervorgerufen wird, sondern in einem Elementarakt durch Lichtabsorption entstehen kann[2]). Hierfür spricht auch die Tereninsche Beobachtung, daß alle untersuchten Wellenlängen des genannten Spektralbereiches die Emission der *D*-Linien anregen, so daß man offenbar mit einem kontinuierlichen Absorptionsspektrum zu rechnen hat. Ferner spricht dafür, daß auch noch bei recht niedrigen Dampfdrucken, bei denen die Zusammenstöße angeregter Moleküle selten sind, die Emission der *D*-Linien deutlich beobachtbar ist. Um jedoch diese Auffassung sicherzustellen, habe ich die Tereninschen Beobachtungen wiederholt und etwas erweitert.

Zuerst wurde festgestellt, daß das Fluoreszenzleuchten auch bei Drucken von 10^{-3} mm in einem scharf begrenzten Strahl stattfindet, dessen Dimensionen durch die Begrenzung des erregenden Lichtkegels gegeben sind. Hieraus ist ersichtlich, daß man nicht, wie Terenin[3])

---

[1]) ZS. f. Phys. **37**, 98, 1926.

[2]) In früheren Arbeiten über Ionisation von Salzmolekülen durch Elektronenstoß (Kondratjew und Semenoff, ZS. f. Phys. **22**, 1, 1924; Kondratjew, ebenda **32**, 535, 1925) habe ich die Anschauung vertreten, daß eine Dissoziation der Salzmoleküle in ein positives und ein negatives Ion in einem Elementarakte stattfinden könne. Nach den unterdes gemachten Erfahrungen, siehe z. B. Mohler, Phys. Rev. **24**, 319, 1924 und Franck und Jordan, loc. cit., möchte ich an dieser Behauptung nicht mehr festhalten, vielmehr die Beobachtungen durch die Annahme deuten, daß die Ionen in diesem Falle erst durch Zusammenstöße angeregter Moleküle entstehen.

[3]) Terenin bezieht sich bei der Annahme dieser großen Lebensdauern auf Schlüsse, die Tolman aus der Stärke der Absorptionslinien des Bandenspektrums des Jods zog. Diese Schlüsse sind aber nicht einwandfrei (siehe z. B. J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, 1926).



das tut, mit Lebensdauern eines angeregten Moleküls von 10^{-3} Sek. rechnen darf. In diesem Falle würden die angeregten Moleküle aus der Zone, in der sie angeregt worden sind, um viele Zentimeter herauslaufen können, ehe sie durch einen Zusammenstoß in der von Terenin angenommenen Weise zerfallen und Emission der D-Linien geben.

Dann wurde die Lichtstärke der D-Linienemission in Abhängigkeit vom Druck des Salzdampfes untersucht. Wäre Terenins Auffassung richtig, so müßte mit wachsendem Druck die Lichtstärke quadratisch zunehmen (solange nur ein kleiner Bruchteil des Lichtes absorbiert wird), da sowohl die Zahl der absorbierenden Moleküle als auch die Zahl der Zusammenstöße proportional mit dem Druck zunimmt. Nach unserer Auffassung müßte dagegen ein linearer Anstieg der Lichtemission zu erwarten sein, da die Zusammenstöße keine Rolle spielen. Die benutzte Versuchsanordnung war der Tereninschen nachgebildet. Der Fluoreszenzstrahl wurde mit einer photographischen Kamera photographiert und die Platten mit Hilfe eines Graukeil-Sensitometers photometriert. Es ergab sich vollkommene Proportionalität der Lichtstärke mit dem Druck. Als Beispiel sei erwähnt, daß die Lichtstärke auf das 7,6fache stieg, wenn der Druck von $4{,}4 \cdot 10^{-3}$ auf $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm gesteigert wurde. Dies Resultat spricht eindeutig dafür, daß der Zerfall des Natriumjodidmoleküls bei Belichtung mit Wellenlängen $< \lambda$ 2500 Å in ein angeregtes Natrium- und ein Jodatom in einem Akte stattfindet.

Ferner sei erwähnt, daß ich noch einige Versuche mit Cäsiumjodid gemacht habe, die zeigen, daß auch bei diesem Salz die entsprechenden Zerlegungen auftreten. Bestrahlt man Cäsiumjodiddampf mit dem Licht des Aluminiumfunkens, von dem insbesondere die Wellenlängen der Linien $\lambda\lambda$ 1854 Å und 1862 Å wirksam sind, so erhält man einen schönen blauen Fluoreszenzkegel. Da das erste Glied der Hauptserie des Cäsiums (8521/943 Å) im Ultraroten liegt, so ist für die beobachtete blaue Fluoreszenz das zweite Glied der Absorptionsserie mit den Wellenlängen $\lambda\lambda$ 4555/93 Å verantwortlich zu machen. Die Wellenlängen der oben genannten Aluminiumlinien ergeben nach der $h\nu$-Beziehung einen durch Lichtabsorption übermittelten Energiebetrag von 6,65 bzw. 6,70 Volt; während für die Summe von Dissoziationsarbeit des Cäsiumjodids in zwei normale Atome (3,82 Volt) und die Anregungsenergie des blauen Dubletts (2,71 Volt) eine Energie von 6,53 Volt benötigt wird. Das Resultat ist also mit der Berechnung der Energiebeziehungen im Einklang. Ebenfalls ist aus den aufzuwendenden Energiebeträgen zu verstehen, daß es nicht

gelang, mit dem Licht des Nickelfunkens, von dem ein Wellenlängengebiet der Gegend $\lambda = 2300$ Å für die Anregung allein in Frage kommt, eine sichtbare Fluoreszenz des Cäsiums hervorzurufen. Eine nähere Untersuchung über die Möglichkeit, noch höhere Anregungsstufen des Cäsiums zu erreichen und sie spektroskopisch nachzuweisen, mußte unterbleiben, da die Zeit meines Aufenthaltes in Göttingen abgelaufen war.

Herrn Prof. J. Franck bin ich für sein großes Interesse an dieser Arbeit und verschiedene wertvolle Ratschläge zu besonderem Dank verpflichtet.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, Juli 1926.

Die Farbenzerstreuung an kleinen Kugeln.

Von **Hans Blumer** in Baden (Schweiz).

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1926.)

Auf der Grundlage früherer Arbeiten des Verfassers wird das theoretisch richtige Farbenbild des von kleinen dielektrischen Kugeln nach allen Richtungen zerstreuten Lichtes berechnet. Die Rechnungen wurden für Kugeln, deren Brechungsexponent 1,25 ist, und für die Kugeldurchmesser 50, 100, 200, 500 und 1000 mμ durchgeführt und sowohl tabellarisch wie graphisch dargestellt. — Diese Berechnungen können als Grundlage für die Beurteilung der Färbung disperser Medien, wie kolloidaler Lösungen oder atmosphärischer Trübungen, gelten. In Hinblick auf die Anwendung auf Dämmerungserscheinungen ist namentlich das Verhältnis der Intensität im roten ($\lambda = 650$ mμ) und grünen ($\lambda = 520$ mμ) Licht bestimmt und in Abhängigkeit von Kugelgröße und Zerstreuungswinkel dargestellt worden.

In früher erschienenen Abhandlungen[1]) berechnete der Verfasser auf Grund der elektromagnetischen Theorie die Intensitätsverteilung des an kleinen dielektrischen Kugeln zerstreuten Lichtes für verschiedene Brechungsexponenten und Kugelgrößen. Der Verlauf der Intensität bei gegebenem Brechungsexponenten und wachsender Kugelgröße ist bereits verfolgt worden, ebenso die Abhängigkeit der Intensitäten i_1 und i_2 (für parallel und senkrecht zur Visionsebene polarisiertes Licht) vom Brechungsexponenten m' der Kugel ($m_0 = 1$). Es bleibt uns nur mehr übrig, die Wellenlängenabhängigkeit der Intensitäten zu untersuchen, d. h. einen Vergleich der Intensitäten i_1 und i_2 zu ziehen bei ein und derselben Kugel für verschiedene Richtungen und verschiedene Wellenlängen. Dadurch erhalten wir die Möglichkeit, das theoretisch richtige Farbenbild des von kleinen dielektrischen Kugeln nach allen Richtungen zerstreuten Lichtes zu berechnen.

Der in den folgenden Untersuchungen zugrunde gelegte Brechungsexponent der Kügelchen ist $m' = 1,25$. Wir greifen für den folgenden Vergleich vier passende Wellenlängen heraus:

1. $\lambda = 393$ mμ im Violett,
2. $\lambda = 524$ „ „ Grün,
3. $\lambda = 629$ „ „ Rot,
4. $\lambda = 786$ „ „ Dunkelrot.

[1]) H. Blumer, ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925; **38**, 304, 1926; **38**, 920, 1926. Jahrb. d. phil. Fakult. II d. Univ. Bern **6**, 90, 1926.

Nach der Formel $2\varrho = \frac{\lambda}{\pi}\alpha$ sucht man dann für bestimmtes λ und 2ϱ die Verhältniszahl α. Als Teilchendurchmesser wählen wir: $2\varrho = 50$, 100, 200, 500, 1000 mμ. Es ergibt sich folgende Tabelle:

2ϱ / λ	50	100	200	500	1000 mμ
393 mμ	0,4	0,8	1,6	4,0	8
524	0,3	0,6	1,2	3,0	6
629	0,25	0,5	1,0	2,5	5
786	0,2	0,4	0,8	2,0	4

Da allgemein[1]) $J_1 = \frac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2} i_1$ und $J_2 = \frac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2} i_2$, so muß jede Intensitätsart, um innerhalb einer bestimmten Kugelgröße vergleichbar zu sein, mit λ'^2 multipliziert werden. Es verhält sich dann:

$$393 : 524 : 629 : 786 = \tfrac{1}{8} : \tfrac{1}{6} : \tfrac{1}{5} : \tfrac{1}{4}.$$

Wählt man 393 mμ als Einheit, so verhalten sich die Wellenlängen wie $1 : {}^4/_3 : {}^8/_5 : 2$. Es sind daher die Intensitäten der verschiedenen α im Verhältnis $1 : ({}^4/_3)^2 : ({}^8/_5)^2 : 4$ zu vergrößern.

Dieses durchgeführt, ergibt:

a) $2\varrho = 50$ mμ.

γ	i_1			
	393	524	629	786 mμ
0°	$0{,}093 \cdot 10^{-3}$	$0{,}3232 \cdot 10^{-4}$	$0{,}1558 \cdot 10^{-4}$	$0{,}6384 \cdot 10^{-5}$
10	0,093	0,3232	0,1558	0,6384
20	0,093	0,3232	0,1553	0,6384
30	0,094	0,3232	0,1558	0,6384
45	0,094	0,3232	0,1558	0,6384
60	0,096	0,3232	0,1558	0,6384
70	0,097	0,3232	0,1558	0,6384
80	0,097	0,3232	0,1558	0,6384
90	0,099	0,3232	0,1558	0,6384
100	0,100	0,3232	0,1558	0,6384
110	0,102	0,3232	0,1558	0,6384
120	0,103	0,3232	0,1558	0,6384
135	0,104	0,3232	0,1558	0,6384
150	0,105	0,3232	0,1558	0,6384
160	0,106	0,3232	0,1558	0,6384
170	0,107	0,3232	0,1558	0,6384
180	0,107	0,3232	0,1558	0,6384

[1]) H. Blumer, ZS. f. Phys. 38, 920, 1926.

γ	i_2			
	393	524	629	786 mμ
0°	0,093 . 10−3	0,3232 . 10−4	0,1558 . 10−4	0,638 . 10−5
10	0,090	0,3134	0,1511	0,619
20	0,082	0,2853	0,1376	0,564
30	0,070	0,2425	0,1169	0,479
45	0,047	0,1616	0,0779	0,319
60	0,024	0,0807	0,0390	0,160
70	0,011	0,0379	0,0182	0,075
80	0,003	0,0098	0,0047	0,019
90	0,000	0,0000	0,0000	0,000
100	0,003	0,0098	0,0047	0,019
110	0,012	0,0379	0,0182	0,075
120	0,026	0,0807	0,0390	0,160
135	0,052	0,1616	0,0779	0,319
150	0,080	0,2425	0,1169	0,479
160	0,094	0,2853	0,1376	0,564
170	0,103	0,3134	0,1511	0,619
180	0,107	0,3232	0,1558	0,638

Fig. 1 zeigt den Verlauf der Intensitäten i_1 und i_2 für die vier Wellenlängen $\lambda = 393$ bis $\lambda = 786$ mμ in Funktion des Zerstreuungs-

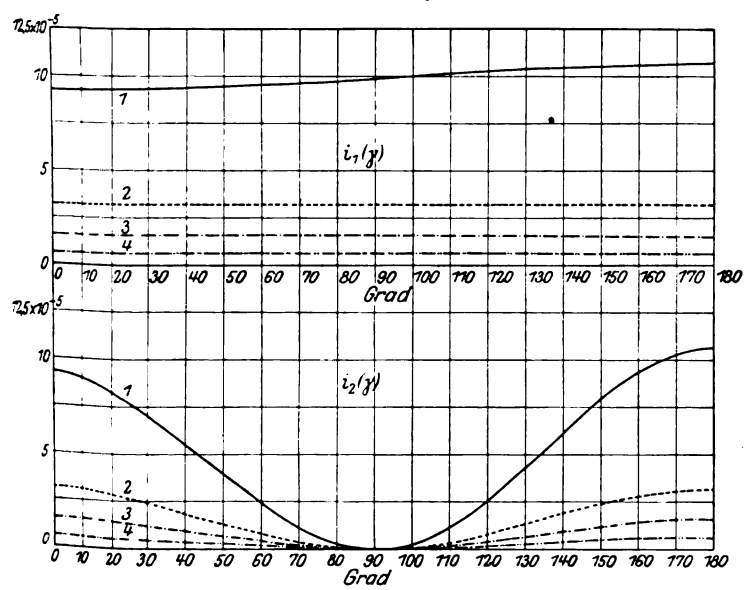


Fig. 1. i_1 (γ) und i_2 (γ) für verschiedene λ bei $2\varrho = 50$ mμ.
1 ———— für $\lambda = 393$ mμ, 2 — — — — für $\lambda = 524$ mμ,
3 — · — · — für $\lambda = 629$ mμ, 4 — · · — · · für $\lambda = 786$ mμ.
(Zeichenerklärung zu den Figuren 1 bis 7.)

winkels γ und zwar die obere Figur i_1 und die untere i_2. Für Dunkelrot erhalten wir die kleinste Intensität, für Violett die größte. Da der

Verlauf der Intensität noch mehr oder weniger der Rayleighschen Strahlung entspricht, erhält i_2 ein Minimum für alle Wellenlängen bei 90°. Im übrigen nimmt i_1 mit wachsendem Zerstreuungswinkel zu; am stärksten im Violett. Würde man die Intensitäten i_1 und i_2 in Funktion der Wellenlänge λ für verschiedene Zerstreuungswinkel γ aufzeichnen, so würde sich auch hier leicht die Rayleighsche Strahlung, d. h. die umgekehrte Proportionalität mit der vierten Potenz der Wellenlänge erkennen lassen. Hier und im folgenden seien die graphischen Darstellungen von $i(\lambda)$ der Kürze halber weggelassen.

b) $2\varrho = 100\ m\mu$.

γ	i_1			
	393	524	629	786 mμ
0°	$0{,}437 \cdot 10^{-2}$	$0{,}2116 \cdot 10^{-2}$	$0{,}0998 \cdot 10^{-2}$	$0{,}372 \cdot 10^{-3}$
10	0,433	0,2133	0,1006	0,372
20	0,439	0,2162	0,1021	0,372
30	0,448	0,2187	0,1037	0,376
45	0,468	0,2279	0,1080	0,376
60	0,497	0,2388	0,1126	0,384
70	0,519	0,2457	0,1167	0,388
80	0,544	0,2540	0,1208	0,388
90	0,570	0,2631	0,1275	0,396
100	0,598	0,2756	0,1316	0,400
110	0,626	0,2859	0,1357	0,408
120	0,653	0,2951	0,1421	0,412
135	0,690	0,3083	0,1485	0,416
150	0,720	0,3191	0,1523	0,420
160	0,734	0,3237	0,1544	0,424
170	0,743	0,3289	0,1556	0,428
180	0,746	0,3324	0,1562	0,428

γ	i_2			
	393	524	629	786 mμ
0°	$0{,}431 \cdot 10^{-2}$	$0{,}2116 \cdot 10^{-2}$	$0{,}0998 \cdot 10^{-2}$	$0{,}372 \cdot 10^{-3}$
10	0,419	0,2062	0,0970	0,360
20	0,386	0,1918	0,0919	0,328
30	0,333	0,1627	0,0735	0,280
45	0,229	0,1097	0,0573	0,188
60	0,119	0,0508	0,0282	0,096
70	0,056	0,0174	0,0113	0,044
80	0,014	0,0060	0,0049	0,012
90	0,000	0,0000	0,0000	0,000
100	0,021	0,0092	0,0074	0,012
110	0,078	0,0300	0,0182	0,048
120	0,170	0,0857	0,0443	0,104
135	0,352	0,1724	0,0822	0,208
150	0,544	0,2425	0,1203	0,320
160	0,651	0,2841	0,1380	0,376
170	0,721	0,3147	0,1516	0,412
180	0,746	0,3324	0,1562	0,428

Die Darstellung in Fig. 2 gibt den Verlauf der Intensitäten i_1 und i_2 für die vier Wellenlängen $\lambda = 393$ bis $786\ m\mu$ in Funktion des Zerstreuungswinkels γ. Die obere Figur zeigt den Verlauf von i_1 und die untere den von i_2; Violett wächst mit dem Zerstreuungswinkel γ am stärksten an und gibt den größten Wert. Bei i_2 erhalten wir wiederum das durch die Rayleighsche Strahlung bedingte Intensitätsminimum. Der Verlauf von i_1 und i_2 in Funktion λ ergäbe wie bei $2\varrho = 50\ m\mu$ eine rechtwinklige monosinguläre Hyperbel vierter Ordnung.

c) $2\varrho = 200\ m\mu$.

γ	i_1			
	393	524	629	786 mμ
0°	0,0274	0,0274	0,0248	0,0172
10	0,0282	0,0290	0,0269	0,0173
20	0,0310	0,0315	0,0284	0,0176
30	0,0360	0,0359	0,0317	0,0179
45	0,0487	0,0478	0,0402	0,0187
60	0,0703	0,0652	0,0517	0,0199
70	0,0912	0,0830	0,0635	0,0208
80	0,1185	0,1067	0,0773	0,0218
90	0,1528	0,1314	0,0914	0,0228
100	0,1946	0,1646	0,1050	0,0239
110	0,2431	0,2027	0,1244	0,0250
120	0,2971	0,2411	0,1449	0,0261
135	0,3820	0,3088	0,1800	0,0276
150	0,4596	0,3691	0,2199	0,0288
160	0,4998	0,4053	0,2506	0,0294
170	0,5256	0,4373	0,2747	0,0297
180	0,5346	0,4521	0,2913	0,0298

γ	i_2			
	393	524	629	786 mμ
0°	0,0274	0,0274	0,0248	0,0172
10	0,0270	0,0270	0,0246	0,0168
20	0,0260	0,0261	0,0236	0,0154
30	0,0240	0,0236	0,0214	0,0133
45	0,0187	0,0185	0,0161	0,0092
60	0,0105	0,0100	0,0093	0,0048
70	0,0044	0,0043	0,0038	0,0022
80	0,0003	0,0004	0,0003	0,0003
90	0,0020	0,0018	0,0013	0,0000
100	0,0147	0,0121	0,0072	0,0008
110	0,0444	0,0363	0,0223	0,0031
120	0,0958	0,0789	0,0481	0,0068
135	0,2140	0,1824	0,1213	0,0141
150	0,3605	0,2997	0,1884	0,0218
160	0,4497	0,3710	0,2299	0,0260
170	0,5122	0,4279	0,2693	0,0288
180	0,5346	0,4521	0,2913	0,0298

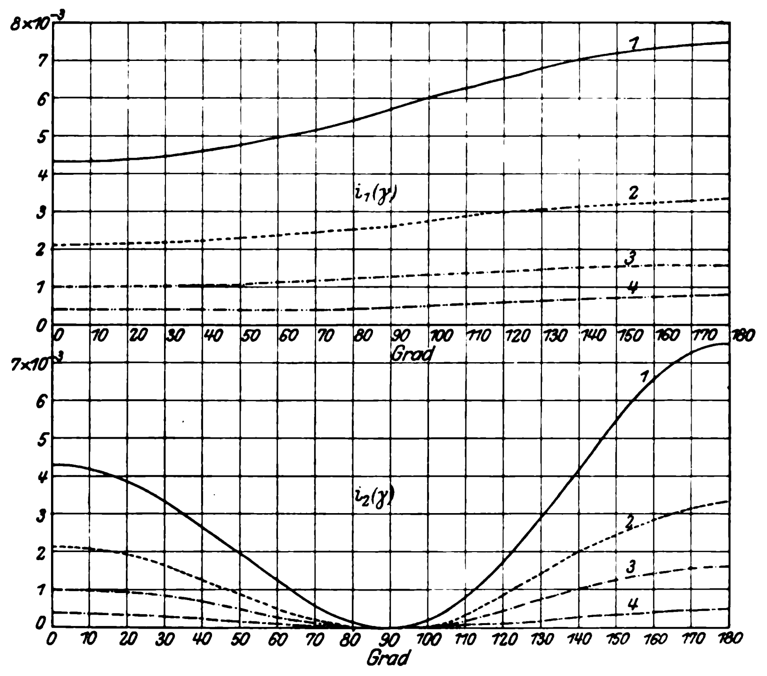


Fig. 2. $i_1(\gamma)$ und $i_2(\gamma)$ für verschiedene λ bei $2\varrho = 100$ mμ.

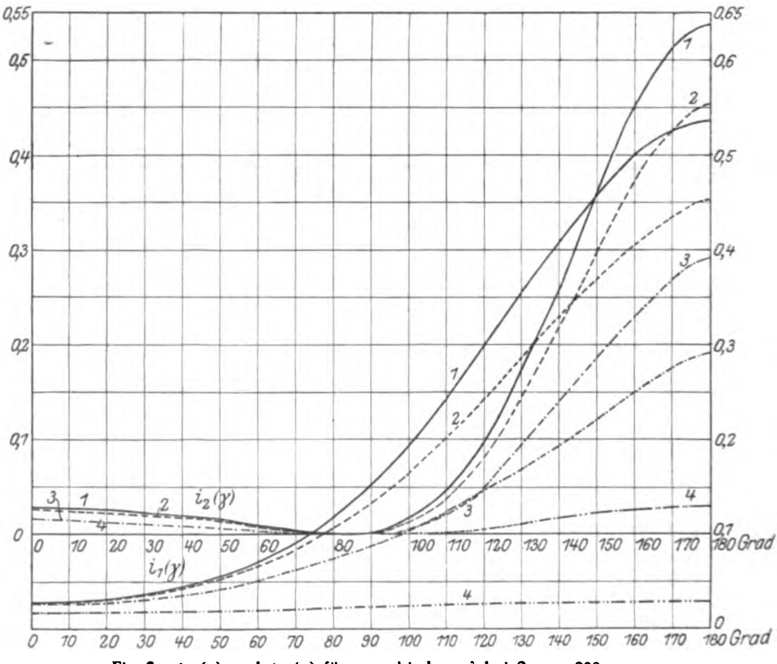


Fig. 3. $i_1(\gamma)$ und $i_2(\gamma)$ für verschiedene λ bei $2\varrho = 200$ mμ.

Die Darstellung $i_1(\gamma)$ in Fig. 3 zeigt, daß i_1 für $\lambda = 393$ mμ erheblich größer ist als für $\lambda = 786$ mμ. i_1 für $\lambda = 393$ mμ wächst ebenfalls am stärksten an. $i_2(\gamma)$ zeigt die Verschiebung des Intensitätsminimums zu kleineren Werten von γ hin ($\gamma = 80^0$). Aus $i(\lambda)$ ist ersichtlich, daß der hyperbolische Verlauf der Kurvenschar gestört wird.

d) $2\varrho = 500$ mμ.

γ	i_1			
	393	524	629	786 mμ
0^0	0,687	0,619	0,459	0,040
10	0,647	0,583	0,433	0,038
20	0,572	0,516	0,381	0,031
30	0,538	0,482	0,356	0,025
45	0,525	0,475	0,353	0,037
60	0,295	0,290	0,248	0,123
70	0,140	0,183	0,215	0,264
80	0,335	0,411	0,458	0,510
90	0,999	1,090	1,073	0,905
100	1,613	1,760	1,738	1,469
110	1,337	1,686	1,930	2,240
120	0,521	1,177	1,874	3,210
135	6,887	7,165	6,707	4,940
150	40,065	34,667	23,834	6,708
160	76,602	64,001	41,190	7,682
170	110,122	93,441	59,853	8,333
180	123,834	102,117	65,664	8,561

γ	i_2			
	393	524	629	786 mμ
0^0	0,687	0,619	0,459	0,040
10	0,635	0,572	0,425	0,037
20	0,507	0,457	0,338	0,028
30	0,365	0,329	0,241	0,017
45	0,229	0,204	0,148	0,004
60	0,194	0,172	0,123	0,000
60	0,182	0,162	0,118	0,003
80	0,181	0,165	0,125	0,019
90	0,276	0,270	0,230	0,113
100	0,534	0,560	0,525	0,383
110	0,816	0,832	0,755	0,483
120	0,561	0,780	0.968	1,270
135	6,827	8,516	5,939	3,010
150	36,253	31,272	21,453	5,421
160	72,683	60,712	38,912	6,998
170	107,244	91,272	58,522	8,142
180	123,834	102,117	65,664	8,561

Fig. 4 gibt $i_1 = f(\gamma)$. Der Intensitätsverlauf für $\lambda = 393$ mμ zeigt (obere Figur) am meisten Extrema, während der für $\lambda = 786$ mμ keine ausgesprochenen Maxima und Minima aufweist. Die untere Kurve ist in einem kleineren Maßstab aufgezeichnet und würde denselben Verlauf geben, wie unter Berücksichtigung eines Schwellenwertes von $^1/_{100}$ max. Intensität. Die Intensitäten unterhalb $\gamma = 90^0$ sind überhaupt nicht mehr wahrnehmbar. Die Darstellung von $i_1 = f(\lambda)$ erhält eine ganz

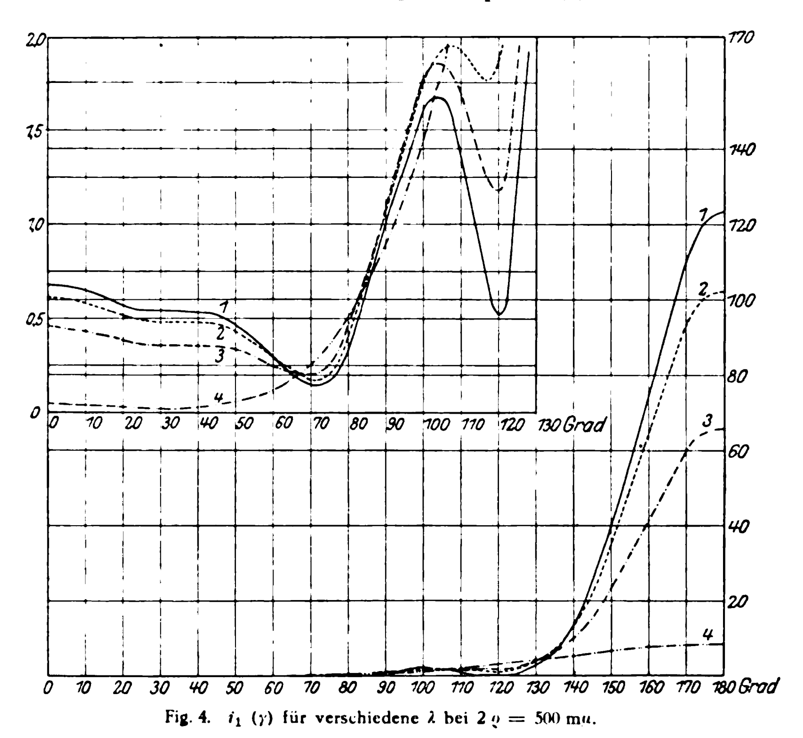


Fig. 4. i_1 (γ) für verschiedene λ bei $2\varrho = 500$ mμ.

unregelmäßige Gestalt. Die Kurven für die einzelnen γ schneiden sich und nehmen nach Belieben konkave oder konvexe Krümmung an. $i_2 = f(\gamma)$ ist dargestellt in Fig. 5. Die Minimalstelle bei $\gamma = 80^0$ bleibt bestehen: die Anzahl der Extrema vermehrt sich gegenüber dem Intensitätsverlauf für $2\varrho = 200$ mμ. Die untere Kurve ist in einem kleineren Maßstab aufgezeichnet oder, was identisch ist, mit Berücksichtigung eines Schwellenwertes von $^1/_{100}$ max. Intensität. In dieser Darstellung verschwinden die Extrema vollständig. Die Intensität i_2 der Wellenlänge $\lambda = 393$ mμ überwiegt die Intensitäten der anderen Wellenlängen von $\gamma > 135^0$ an stets, während für Zerstreuungswinkel $0^0 < \gamma < 135^0$ bei einzelnen

Werten von γ das Umgekehrte eintreten kann. Für $i_2(\lambda)$ gilt qualitativ das oben Gesagte.

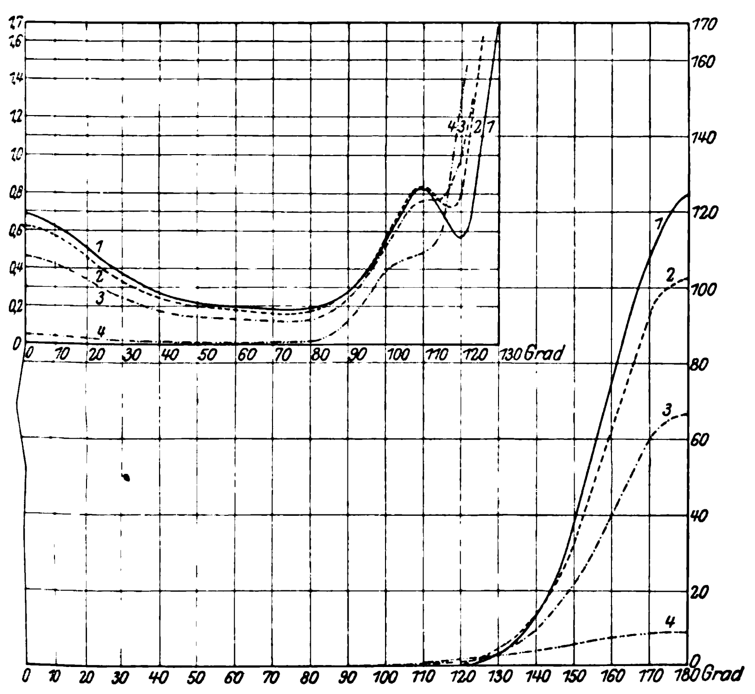


Fig. 5. $i_2(\gamma)$ für verschiedene λ bei $2\varrho = 500\ m\mu$.

e) $2\varrho = 1000\ m\mu$.

γ	i_1			
	393	524	629	786 mμ
0°	0,450	1,010	1,608	2,748
10	0,490	1,010	1,556	2,588
20	7,250	6,953	5,740	2,288
30	7,226	6,901	5,658	2,152
45	4,124	4,132	3,645	2,100
60	1,510	1,604	1,531	1,180
70	5,460	4,978	3,763	0,560
80	1,464	1,600	1,582	1,340
90	4,088	4,523	4,536	3,996
100	6,120	6,873	7,014	6,452
110	2,623	3,520	4,244	5,348
120	19,002	17,355	13,164	2,084
135	22,901	27,023	28,928	27,548
150	70,222	108,090	134,912	160,260
160	319,078	348,804	349,184	306,408
170	2188,472	1148,459	647,680	440,488
180	3736,962	2826,702	1254,400	495,336

γ	i_2			
	393	524	629	786 mμ
0°	0,450	1,010	1,608	2,748
10	0,750	1,230	1,700	2,540
20	0,836	1,195	1,510	2,028
30	0,020	0,341	0,712	1,460
45	2,046	2,023	1,751	0,916
60	0,980	1,044	0,998	0,776
70	1,747	1,714	1,467	0,728
80	2,793	2,644	2,135	0,724
90	3,048	2,955	2,481	1,104
100	4,182	4,192	3,702	2,136
110	6,627	6,617	5,809	3,264
120	13,827	12,789	9,928	2,244
135	32,272	34,489	32,512	27,308
150	84,571	117,335	134,400	145,012
160	382,126	379,738	354,560	290,732
170	2215,331	1178,681	631,552	428,976
180	3736,962	2826,702	1254,400	495,336

$i_1 = f(\gamma)$ ist durch Fig. 6 gegeben. Die Extrema vermehren sich. Die untere Figur im kleinen Maßstab, oder mit Berücksichtigung des

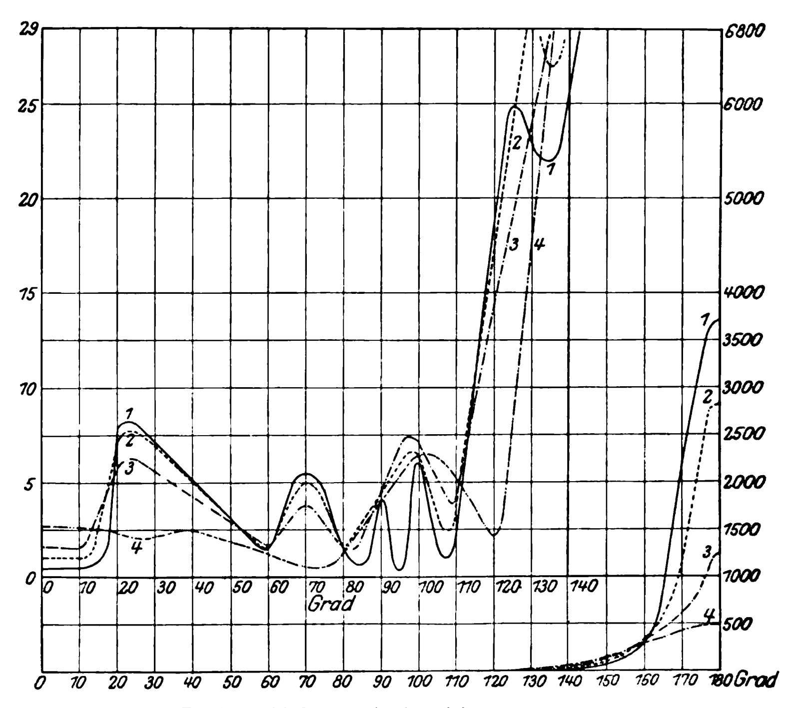


Fig. 6. i_1 (γ) für verschiedene λ bei $2\varrho = 1\ \mu$.

Schwellenwertes $^1/_{100}$ max. Intensität zeigt, daß die Intensitäten für $\gamma < 135^0$ nicht mehr wahrnehmbar sind. Fig. 7 zeigt den Verlauf von i_2 in Funktion von γ und zwar die untere Figur unter Berücksichtigung des Schwellenwertes $^1/_{100}$ max. Intensität; die Zahl der Extrema vermehrt sich: für $0^0 < \gamma < 150^0$ überwiegt nicht immer i_2 für die Wellenlänge $\lambda = 393\,\mathrm{m}\mu$, während dies bei $\gamma > 150^0$ der Fall ist.

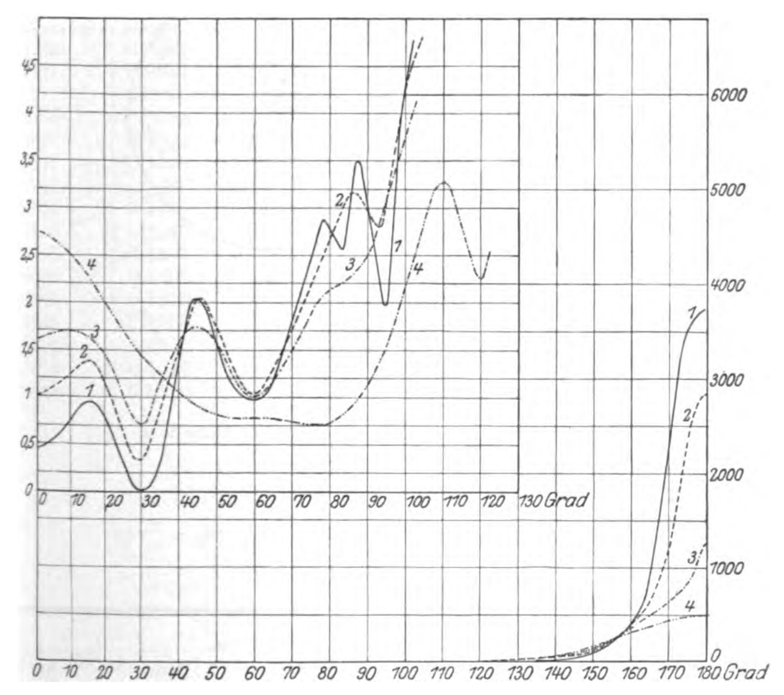


Fig. 7. $i_2\,(\gamma)$ für verschiedene λ bei $2\varrho = 1\,\mu$.

Die Gesamtheit dieser Tabellen und Figuren gibt also das theoretisch richtige farbige Beugungsbild der Kugeln.

Durch graphische Interpolation ergeben sich aus obigen Tabellen die Intensitätswerte für grünes und rotes Licht, die wir deshalb herausgreifen, weil sie für die Theorie der Dämmerungsfarben [siehe Gruner[1]), ferner Kleinert[2])] besonders wichtig sind.

---

[1]) P. Gruner, Beitr. z. Phys. d. fr. Atm. 8, 120, 1919.

[2]) H. Kleinert, Diss. Bern 1921. Jahrb. d. phil. Fakult. II d. Univers. Bern 1, 1921.

Es ergeben sich i_1, i_2 und die Totalintensität $i = i_1 + i_2$ für Grün ($\lambda = 520\,m\mu$) und Rot ($\lambda = 650\,m\mu$) aus den folgenden Tabellen.

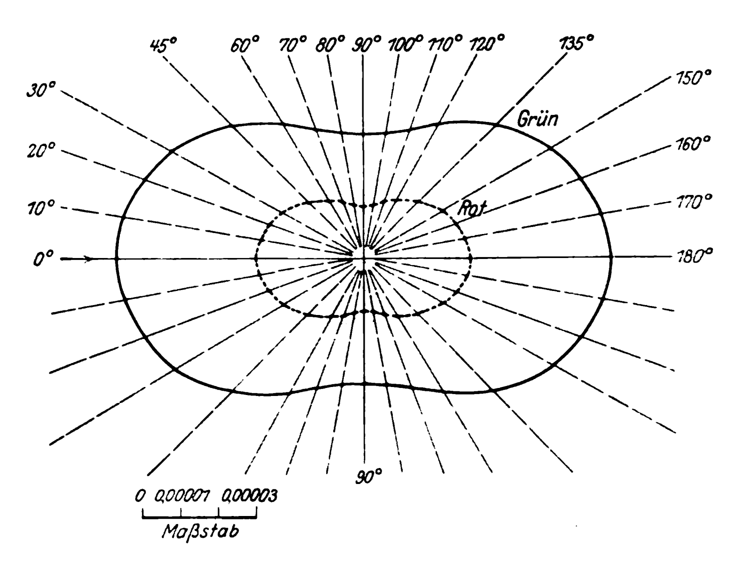


Fig. 8. Totalintensität i für Grün und Rot bei $2\varrho = 50\,m\mu$.

a) $2\varrho = 50\,m\mu$.

γ	i_1		i_2		$i = i_1 + i_2$	
	Grün	Rot	Grün	Rot	Grün	Rot
0°	$0{,}328 \cdot 10^{-4}$	$0{,}143 \cdot 10^{-4}$	$0{,}328 \cdot 10^{-4}$	$0{,}143 \cdot 10^{-4}$	$0{,}656 \cdot 10^{-4}$	$0{,}286 \cdot 10^{-4}$
10	0,328	0,143	0,316	0,130	0,644	0,273
20	0,328	0,143	0,287	0,120	0,615	0,263
30	0,328	0,143	0,252	0,101	0,580	0,244
45	0,328	0,143	0,168	0,069	0,496	0,212
60	0,328	0,143	0,085	0,038	0,413	0,181
70	0,328	0,143	0,039	0,016	0,367	0,159
80	0,328	0,143	0,010	0,004	0,338	0,147
90	0,328	0,143	0,000	0,000	0,328	0,143
100	0,328	0,143	0,010	0,004	0,338	0,147
110	0,328	0,143	0,039	0,016	0,367	0,159
120	0,328	0,143	0,085	0,038	0,413	0,181
135	0,328	0,143	0,168	0,069	0,496	0,212
150	0,328	0,143	0,252	0,101	0,580	0,244
160	0,328	0,143	0,287	0,120	0,615	0,263
170	0,328	0,143	0,316	0,130	0,644	0,273
180	0,328	0,143	0,328	0,143	0,656	0,286

b) $2\varrho = 100\,m\mu$.

γ	i_1		i_2		$i = i_1 + i_2$	
	Grün	Rot	Grün	Rot	Grün	Rot
0°	$0{,}2175 \cdot 10^{-2}$	$0{,}0852 \cdot 10^{-2}$	$0{,}2175 \cdot 10^{-2}$	$0{,}0852 \cdot 10^{-2}$	$0{,}4350 \cdot 10^{-2}$	$0{,}1704 \cdot 10^{-2}$
10	0,2249	0,0881	0,2120	0,0820	0,4369	0,1701
20	0,2322	0,0911	0,2000	0,0794	0,4322	0,1705
30	0,2395	0,0940	0,1650	0,0660	0,4045	0,1600
45	0,2505	0,0985	0,1140	0,0466	0,3645	0,1451
60	0,2617	0,1029	0,0518	0,0245	0,3135	0,1274
70	0,2689	0,1058	0,0179	0,0098	0,2868	0,1156
80	0,2761	0,1088	0,0065	0,0042	0,2826	0,1130
90	0,2835	0,1118	0,0000	0,0000	0,2835	0,1118
100	0,2910	0,1146	0,0096	0,0069	0,3006	0,1215
110	0,2986	0,1177	0,0310	0,0157	0,3296	0,1334
120	0,3059	0,1206	0,0885	0,0352	0,3944	0,1558
135	0,3168	0,1250	0,1749	0,0725	0,4917	0,1975
150	0,3245	0,1304	0,2495	0,1020	0,5740	0,2324
160	0,3302	0,1340	0,2895	0,1220	0,6197	0,2560
170	0,3358	0,1376	0,3220	0,1360	0,6578	0,2736
180	0,3415	0,1410	0,3415	0,1410	0,6830	0,2820

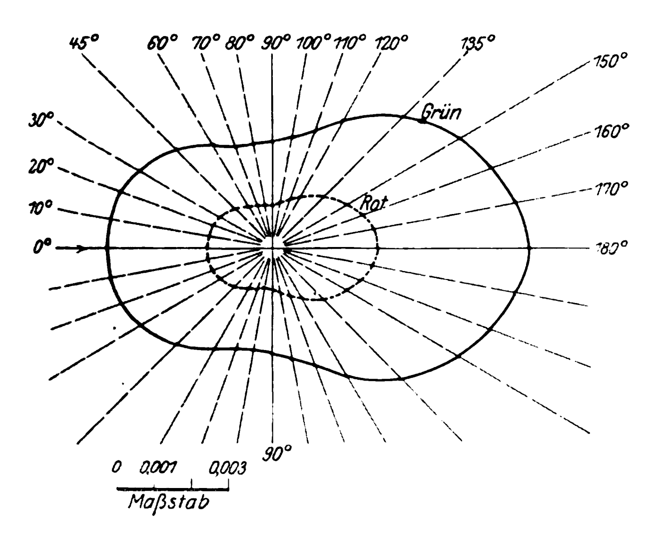


Fig. 9. Totalintensität i für Grün und Rot bei $2\varrho = 100\,m\mu$.

c) $2\varrho = 200\, m\mu$.

γ	i_1		i_2		$i = i_1 + i_2$	
	Grün	Rot	Grün	Rot	Grün	Rot
0°	0,027	0,024	0,027	0,024	0,055	0,048
10	0,029	0,026	0,027	0,024	0,056	0,050
20	0,031	0,028	0,026	0,023	0,058	0,051
30	0,036	0,030	0,024	0,021	0,060	0,051
45	0,048	0,038	0,018	0,016	0,066	0,054
60	0,066	0,048	0,010	0,009	0,076	0,057
70	0,084	0,058	0,004	0,004	0,088	0,062
80	0,108	0,070	0,000	0,000	0,108	0,070
90	0,135	0,081	0,002	0,001	0,137	0,082
100	0,168	0,087	0,012	0,006	0,190	0,093
110	0,205	0,104	0,037	0,019	0,242	0,123
120	0,247	0,122	0,080	0,041	0,327	0,163
135	0,310	0,160	0,184	0,104	0,494	0,267
150	0,371	0,192	0,303	0,169	0,674	0,361
160	0,409	0,216	0,374	0,201	0,783	0,417
170	0,440	0,238	0,438	0,232	0,878	0,470
180	0,456	0,256	0,456	0,256	0,912	0,512

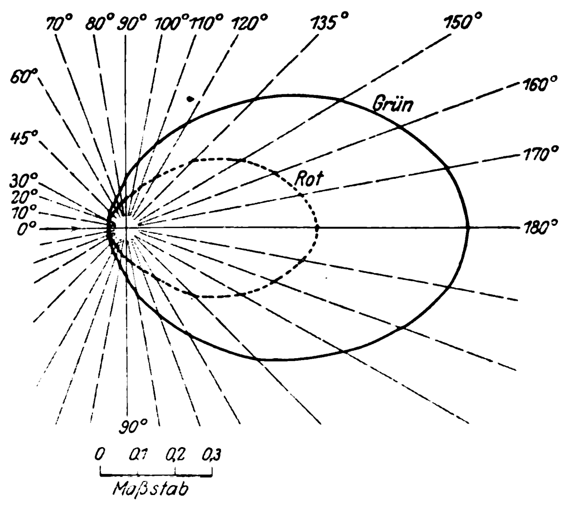


Fig. 10. Totalintensität i für Grün und Rot bei $2\varrho = 200\, m\mu$.

d) $2\varrho = 500\,m\mu$.

γ	i_1		i_2		$i = i_1 + i_2$	
	Grün	Rot	Grün	Rot	Grün	Rot
0°	0,63	0,42	0,63	0,42	1,25	0,83
10	0,59	0,39	0,58	0,38	1,17	0,78
20	0,52	0,34	0,47	0,30	0,99	0,64
30	0,48	0,31	0,33	0,22	0,82	0,53
45	0.48	0,32	0,21	0,13	0,69	0,45
60	0,29	0,24	0,18	0,11	0,47	0,35
70	0,18	0,22	0,17	0,11	0,34	0,32
80	0,41	0,47	0,17	0,11	0,58	0,58
90	1,08	1,07	0,27	0,21	1,36	1,28
100	1,74	1,70	0,56	0,51	2,30	2,21
110	1,67	1,96	0,83	0,72	2,50	3,68
120	1,15	2,10	0,77	1,01	1,92	3,11
135	7,12	6,57	8,48	5,50	15,60	12,07
150	35,20	21,50	31,50	19,30	66,70	40,80
160	64,60	37,00	61,50	34,20	126,10	71,20
170	93,90	53,90	92,00	50,50	185,90	104,40
180	102,90	57,90	102,90	57,90	205,80	115,80

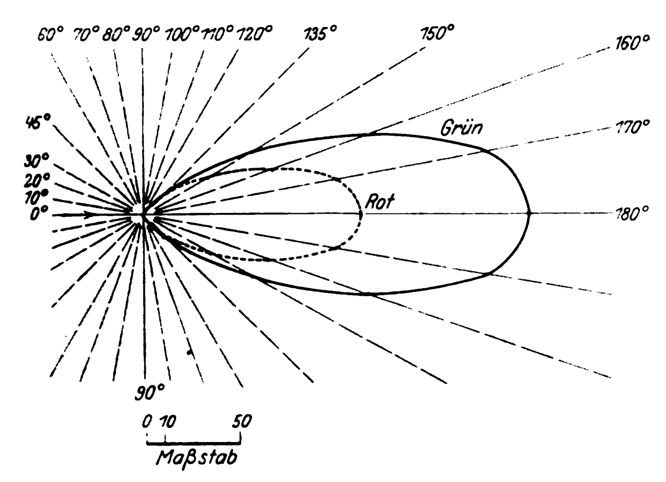


Fig. 11. Totalintensität i für Grün und Rot bei $2\varrho = 500\,m\mu$.

e) $2\varrho = 1000\,\mathrm{m}\mu$.

γ	i_1		i_2		$i = i_1 + i_2$	
	Grün	Rot	Grün	Rot	Grün	Rot
0°	1,00	1,74	1,00	1,74	2,00	3,48
10	0,98	1,70	1,13	1,81	2,11	3,51
20	6,97	5,32	1,20	1,60	8,17	6,92
30	6,93	5,24	0,26	0,78	7,19	6,02
45	4,13	3,45	2,03	1,69	6,16	5,14
60	1,60	1,48	1,01	0,98	2,61	2,46
70	5,04	3,46	1,73	1,42	6,77	4,88
80	1,59	1,53	2,61	1,96	4,20	3,49
90	4,45	4,40	3,00	2,34	7,45	6,74
100	6,84	6,90	4,19	3,55	11,03	10,45
110	3,45	4,35	6,62	5,72	10,07	10,07
120	17,5	12,6	12,85	9,02	30,35	21,62
135	26,6	29,2	34,0	31,0	60,6	60,2
150	107,5	138,8	115,6	136,5	223,1	275,3
160	348,0	341,0	380,0	348,0	728,0	689,0
170	1160,0	510,0	1225,0	600,0	2385,0	1110,0
180	2880,0	1025,0	2880,0	1025,0	5760,0	2050,0

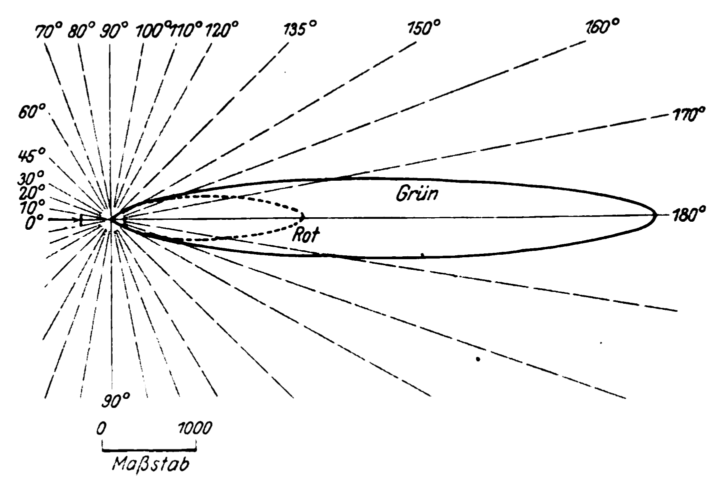


Fig. 12. Totalintensität i für Grün und Rot bei $2\varrho = 1\,\mu$.

Die Totalintensitäten $i_1 + i_2$ sind für die Wellenlängen Grün (520 mμ) und Rot (650 mμ) durch Polarkoordinaten dargestellt, und zwar:

Fig. 8 für $2\varrho = 50$ mμ; Fig. 9 für $2\varrho = 100$ mμ;
Fig. 10 für $2\varrho = 200$ mμ; Fig. 11 für $2\varrho = 500$ mμ;
Fig. 12 für $2\varrho = 1\,\mu$.

Die Intensität $i = i_1 + i_2$ für Grün ($\lambda = 520$ mμ) überwiegt immer die für Rot ($\lambda = 650$ mμ). Vergleichen wir einmal bei $\gamma = 180^0$ die Intensität i für Grün und Rot in Abhängigkeit der Kugelgröße:

2ϱ	Grün	Rot	Rot/Grün
50 mμ	0,0000656	0,0000286	0,435
100	0,006830	0,002820	0,413
200	0,912	0,512	0,561
500	205,8	115,8	0,562
1000	5760,0	2050,0	0,355

Die Kugeldurchmesser verhalten sich wie

$$1 : 2 : 4 : 10 : 20,$$

während sich die Intensität i für $\lambda = 520$ mμ (Grün) verhält wie

$$1 : 1{,}04 \,.\, 10^2 : 1{,}39 \,.\, 10^4 : 3{,}13 \,.\, 10^6 : 8{,}79 \,.\, 10^7$$

und die Intensität i für $\lambda = 650$ mμ (Rot) wie

$$1 : 0{,}99 \,.\, 10^2 : 1{,}79 \,.\, 10^4 : 5{,}51 \,.\, 10^6 : 7{,}16 \,.\, 10^7.$$

Man erkennt deutlich ein Anwachsen der Intensität mit wachsender Kugelgröße, sowohl für Grün wie für Rot. Der Quotient Rot/Grün bleibt hingegen bei $\gamma = 180^0$ annähernd konstant, im Mittel 4,81.

Ferner ist die Intensität des in Richtung des fortschreitenden Strahles zerstreuten Lichtes für größere Kugeln sehr viel größer als das in entgegengesetzter Richtung zerstreute; für kleinere Kugeldurchmesser ergibt sich wie früher mehr oder weniger Rayleighsche Symmetrie.

Für die Dämmerungserscheinungen wichtig ist das Auftreten der relativen Maxima und Minima in Grün und Rot.

Zu diesem Zwecke bildet man für jede einzelne Kugel das Verhältnis Rot/Grün. Es ergibt sich für i_1, i_2 und die Totalintensität $i = i_1 + i_2$:

a) $2\varrho = 50\,\mathrm{m}\mu$.

γ	i_1	i_2	$i = i_1 + i_2$	γ	i_1	i_2	$i = i_1 + i_2$
	Rot/Grün	Rot/Grün	Rot/Grün		Rot/Grün	Rot/Grün	Rot/Grün
0°	0,436	0,436	0,435	100°	0,436	0,400	0,434
10	0,436	0,411	0,423	110	0,436	0,398	0,432
20	0,436	0,418	0,427	120	0,436	0,448	0,433
30	0,436	0,411	0,420	135	0,436	0,411	0,427
45	0,436	0,411	0,427	150	0,436	0,411	0,420
60	0,436	0,447	0,433	160	0,436	0,418	0,427
70	0,436	0,398	0,432	170	0,436	0,412	0,423
80	0,436	0,400	0,434	180	0,436	0,436	0,435
90	0,486	1,000	0,436				

b) $2\varrho = 100\,\mathrm{m}\mu$.

γ	i_1	i_2	$i = i_1 + i_2$	γ	i_1	i_2	$i = i_1 + i_2$
	Rot/Grün	Rot/Grün	Rot/Grün		Rot/Grün	Rot/Grün	Rot/Grün
0°	0,392	0,392	0,391	100°	0,394	0,718	0,404
10	0,391	0,387	0,389	110	0,394	0,506	0,404
20	0,392	0,397	0,394	120	0,394	0,397	0,395
30	0,392	0,400	0,395	135	0,395	0,414	0,401
45	0,393	0,408	0,398	150	0,401	0,408	0,405
60	0,393	0,473	0,406	160	0,405	0,421	0,413
70	0,393	0,547	0,403	170	0,409	0,422	0,416
80	0,394	0,646	0,400	180	0,413	0,413	0,413
90	0,394	1,000	0,394				

c) $2\varrho = 200\,\mathrm{m}\mu$.

γ	i_1	i_2	$i = i_1 + i_2$	γ	i_1	i_2	$i = i_1 + i_2$
	Rot/Grün	Rot/Grün	Rot/Grün		Rot/Grün	Rot Grün	Rot Grün
0°	0,869	0,869	0,868	100°	0,518	0,451	0,486
10	0,899	0,892	0,896	110	0,507	0,513	0,508
20	0,879	0,881	0,880	120	0,493	0,514	0,499
30	0,841	0,869	0,852	135	0,525	0,565	0,540
45	0,795	0,837	0,807	150	0,517	0,557	0,535
60	0,734	0,881	0,754	160	0,528	0,537	0,532
70	0,693	0,849	0,702	170	0,540	0,529	0,535
80	0,650	0,769	0,650	180	0,561	0,561	0,561
90	0,600	0,637	0,601				

d) $2\varrho = 500\ m\mu$.

γ	i_1 Rot/Grün	i_2 Rot/Grün	$i = i_1 + i_2$ Rot/Grün	γ	i_1 Rot/Grün	i_2 Rot/Grün	$i = i_1 + i_2$ Rot/Grün
0°	0,666	0,666	0,664	100°	0,977	0,919	0,962
10	0,672	0,656	0,664	110	1,173	0,872	1,073
20	0,657	0,632	0,645	120	1,826	1,312	1,620
30	0.641	0,643	0,642	135	0,922	0,648	0,773
45	0,669	0,627	0,656	150	0,610	0,612	0,611
60	0,817	0,619	0,743	160	0,572	0,556	0,564
70	1,244	0,634	0,947	170	0,574	0,549	0,561
80	1,141	0,651	0,998	180	0,562	0,562	0,562
90	0,982	0,789	0,943				

e) $2\varrho = 1000\ m\mu$.

γ	i_1 Rot/Grün	i_2 Rot/Grün	$i = i_1 + i_2$ Rot/Grün	γ	i_1 Rot/Grün	i_2 Rot/Grün	$i = i_1 + i_2$ Rot/Grün
0°	1,800	1,710	1,740	100°	1,100	0,847	0,947
10	1,735	1,601	1,660	110	1,260	0,864	1,000
20	0,763	1,333	0,847	120	0,721	0,701	0,712
30	0,757	3,000	0,837	135	1,099	0,911	0,993
45	0,835	0,832	0,834	150	1,290	1,181	1,234
60	0,925	0,970	0,942	160	0,982	0,916	0,946
70	0,688	0,820	0,721	170	0,440	0,489	0,465
80	0,963	0,751	0,830	180	0,346	0,366	0,355
90	0,989	0,780	0,904				

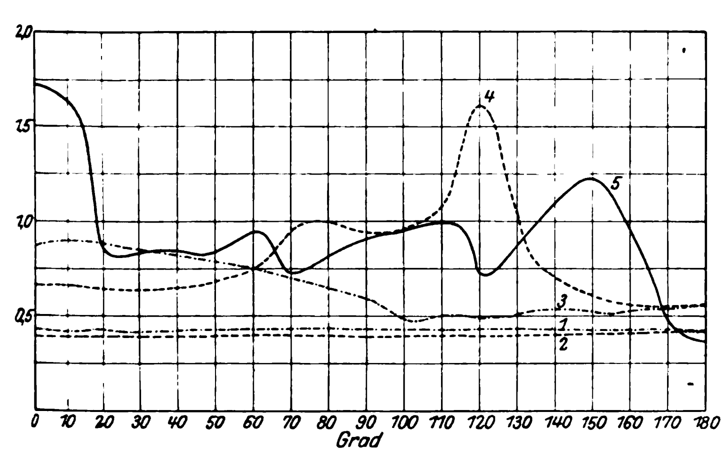


Fig. 13. **Verhältnis Rot/Grün der Gesamtintensität für verschiedene Kugeldurchmesser.**
1 —·—·—·— für $2\varrho = 50\ m\mu$, 2 — — — — für $2\varrho = 100\ m\mu$,
3 —·—·—·— für $2\varrho = 200\ m\mu$, 4 — — — — — für $2\varrho = 500\ m\mu$,
5 ———— für $2\varrho = 1000\ m\mu$.

Das Verhältnis Rot/Grün für die Totalintensität $i_1 + i_2$ ist in Fig. 13 für die Kugeldurchmesser $2\varrho = 50, 100, 200, 500, 1000\,m\mu$ graphisch dargestellt.

Für die kleinen Kugeldurchmesser $2\varrho = 50$ und $100\,m\mu$ ist das Verhältnis Rot/Grün nahezu konstant. Bei $2\varrho = 200\,m\mu$ ergibt sich ein Maximum bei etwa $\gamma = 15$ und 180^0 und ein Minimum bei etwa $\gamma = 120^0$. Wächst der Kugeldurchmesser bis zu $2\varrho = 500\,m\mu$, so treten Maxima bei $\gamma = 0, 75, 120^0$ auf und Minima bei $\gamma = 25, 90^0$. Mit $2\varrho = 1000\,m\mu$ vermehrt sich die Zahl der Extrema noch mehr; es ergeben sich Maxima bei etwa $\gamma = 0, 35, 60, 110, 150^0$ und Minima bei etwa $\gamma = 25, 45, 70, 120, 180^0$. Die Kurven Rot/Grün verlaufen für die verschiedenen Kugeldurchmesser sehr unregelmäßig, so daß es nicht möglich ist, irgend eine Gesetzmäßigkeit für das Verhältnis der Intensitäten mit zunehmender Kugelgröße festzustellen.

Zusammenfassung. Es werden die bereits früher vom Verfasser berechneten Intensitäten i_1 und i_2 (für parallel und senkrecht zur Visionsebene polarisiertes Licht) des an kleinen Kugeln, deren Brechungsexponent 1,25 ist, nach allen Richtungen zerstreuten Lichtes benutzt, um das theoretisch richtige Farbenbild zu gewinnen. Die Rechnungen werden für verschiedene Kugeldurchmesser von 50 bis $1000\,m\mu$ durchgeführt und die Resultate tabellarisch wie graphisch dargestellt.

Diese Berechnungen können als Grundlage für die Beurteilung der Färbung disperser Medien, also für gewisse kolloidchemische Probleme dienen. Namentlich aber liefern sie auch eine neue Grundlage zur Theorie der Dämmerungsfarben, der Farbeneffekte, die durch kugelförmige, in der Luft suspendierte Körperchen erzeugt werden. Im Hinblick darauf ist namentlich das Verhältnis der Intensität im roten ($\lambda = 650\,m\mu$) und grünen ($\lambda = 520\,m\mu$) Licht bestimmt und in Abhängigkeit von Kugelgröße und Zerstreuungswinkel dargestellt worden.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Dr. Gruner in Bern für sein reges Interesse, mit dem er meine Untersuchungen unterstützt hat, bestens danken.

Baden (Schweiz), 2. Juli 1926.

Studien über elektrodenloses Wasserstoffleuchten.

Von **M. Schlesinger** in Moskau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1926.)

In der vorliegenden Arbeit wurden die Intensitätsmessungen von roten und blauen Wasserstofflinien, und die Wasserstoffleitfähigkeit während der Lichtemission ausgeführt. Diese Messungen wurden bei den verschiedenen Gasdrucken gemacht.

In letzter Zeit wird das elektrodenlose Leuchten der Gase als Objekt mehrerer experimenteller Arbeiten behandelt.

So wurden durch elektrodenlose Entladung die Dämpfe von einer großen Zahl von Elementen — von K, Na, Li, J, Hg[1]), S und P[2]) — erregt und deren Spektren untersucht.

Tesla-Lumineszenz fand sogar auf organische Stoffe Anwendung; dabei wurden interessante Gesetzmäßigkeiten in den Veränderungen der Spektren in Abhängigkeit von der Struktur der Moleküle festgestellt[3]).

Das elektrodenlose Leuchten wurde als besonders bequeme Methode zur Darstellung von Linienspektren[4])[5]) erkannt.

Es versteht sich von selbst, daß eine Erklärung der Erscheinungen, die beim elektrodenlosen Leuchten stattfinden, in den gewohnten Vorstellungen über die Änderungen in Atomen und Molekülen, die durch deren Zusammenstöße untereinander oder mit Elektronen hervorgerufen werden, zu suchen ist. Demgemäß bietet das Studium des elektrodenlosen Leuchtens die Möglichkeit zur experimentellen Aufklärung der atomaren Prozesse.

In diesem Zusammenhange wurde von mir auf Anregung des Herrn Prof. Dr. P. P. Lasareff die Intensitätsverteilung beim elektrodenlosen Leuchten des Wasserstoffs bei verschiedenen Drucken untersucht. Diese Frage ist von Prof. Lasareff in bezug auf gewöhnliche Elektrodenentladung schon früher theoretisch studiert worden[6]).

Meine Arbeit zerfällt in zwei Teile: es wurde erstens die Intensitätsverteilung im Wasserstoffspektrum in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck untersucht, zweitens die Leitfähigkeit des Wasserstoffs unter denselben Bedingungen gemessen.

[1]) J. K. Robertston, Phys. Rev. **19**, 470, 1922.

[2]) W. Schaver, Phys. Ber. **6**, 562, 1925 (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada **18**. Sect. III, 145—149, 1924).

[3]) W. H. McVicker, J. K. Marsh und Al. Stewart, Journ. Chem. Soc. 1925, S. 127; Phil. Mag. **48**, 628, 1924.

[4]) J. K. Robertston, l. c.

[5]) P. D. Foote und A. E. Ruark, Nature Nr. 2873, 1924.

[6]) P. Lasareff, Phil. Mag. **45**, 430, 1923.

I. Teil.

Der leuchtende Wasserstoff befand sich in einer kleinen Glaskugel L (Fig. 1 b) von etwa 10 cm Durchmesser, die durch ein langes Rohr mit einer Töplerschen Pumpe verbunden war; in letztere wurde der elektrolytisch gewonnene Wasserstoff aus einem Glasreservoir geleitet. Das Vorvakuum wurde mittels einer gewöhnlichen Ölpumpe erhalten, der Gasdruck durch ein Mc Leod gemessen. Auf dem Wege von der Töplerpumpe zur Kugel befand sich eine Quecksilberfalle — ein angeschmolzenes Rohr, das in einen Vakuummantel mit flüssiger Luft getaucht wurde.

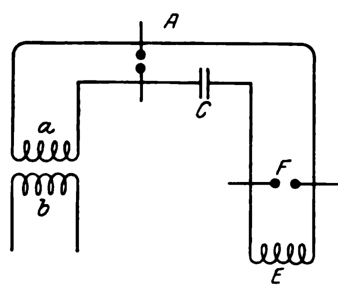


Fig. 1.

Die Glaskugel war mit einer Spirale aus dickem Kupferdraht umwickelt (sechs Windungen in 1 cm Abstand von der Kugel), die von einem Strom hoher Frequenz durchflossen wurde (Wellenlänge dem Wellenmesser nach etwa 300 m).

Der Schwingungskreis bestand wie gewöhnlich aus der Erregungsspule, aus einem Induktorium, einer Funkenstrecke, Leidener Flaschen und einem Funkenvoltmeter, das unmittelbar hinter der Erregungsspule eingeschaltet wurde (s. Fig. 1: E = Erregungsspule, F = Funkenvoltmeter, C = Leidener Flaschen).

Die Leuchtkugel war unmittelbar vor dem Spalt eines König-Martensschen Spektrophotometers aufgestellt; das ausgesandte Licht wurde spektrophotometrisch mit einer 100 kerzigen Lampe verglichen. Letztere wurde nach Hefnerkerzen geeicht.

Beschreibung des Versuches. Es zeigte sich, daß unter den vorliegenden Anregungsbedingungen nur zwei Linien des Wasserstoff-Balmerspektrums zu beobachten sind, und zwar die Linien 656 und 434. Bei den Intensitätsmessungen dieser beiden Linien gelang es, den Gasdruck im Bereich von 0,79 mm bis zu 0,02 mm zu verändern. Bei niedrigeren Drucken war die Lichtintensität zu schwach, um genaue Messungen realisieren zu können. Beim Aufleuchten des Wasserstoffs war bei allen Drucken während der ersten 15 bis 20 Minuten ein Anwachsen der Lichtintensität gut merkbar. Es wurde deswegen das Leuchten des Wasserstoffs während einer ganzen Reihe von Messungen nicht unterbrochen. Außerdem wurden jedesmal die Intensitätsmessungen nicht sofort ausgeführt, sondern erst nach 8 bis 10 Minuten, in deren Verlauf die neue Lichtintensität ihren für den zugehörigen Druck konstanten Wert erreichte.

Die Messungen wurden in folgender Reihenfolge ausgeführt: es wurde die Intensität der roten Linie bestimmt, darauf die der blauen und abermals die der roten; somit war die Unmöglichkeit einer Intensitätsänderung infolge von zufälligen Umständen außer Zweifel gestellt.

Das Verschwinden der Quecksilberlinie wurde erst nach vielstündigem Abkühlen durch flüssige Luft erreicht — es wurde die Quecksilberfalle am Abend in flüssige Luft getaucht und erst am nächsten Morgen wurden die Messungen ausgeführt.

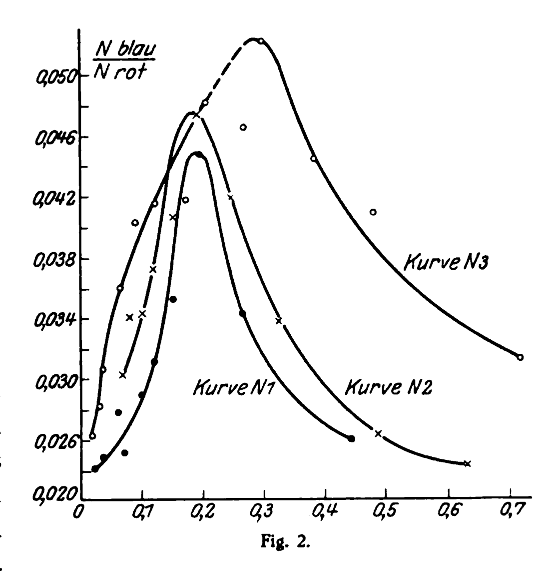


Fig. 2.

Es ist beim Wasserstoffleuchten sehr oft zu merken, daß die Farbe der leuchtenden Kugel (rot) eine ganz andere als die des Rohres (blau) ist.

Messungsresultate. 1. Bei Druckverminderung wächst das Intensitätsverhältnis der blauen Linie zur roten zuerst an, bei etwa 0,19 mm erreicht es sein Maximum, um darauf wieder kleiner zu werden; beide Äste der Kurve sind ziemlich symmetrisch.

In der Fig. 2 (dazugehörige Tabelle 1) ist auf der Abszisse der Druck in Millimetern aufgetragen, auf der Ordinate die nach Lasareff[1]) ausgerechneten Verhältnisse $\frac{N\,\text{blau}}{N\,\text{rot}}$ (wo N die Zahl der Atome bezeichnet), die das Licht der zugehörigen Wellenlänge aussenden.

2. Wie aus den angeführten Kurven und Tabellen ersichtbar ist, wächst das Intensitätsverhältnis mit Vergrößerung der Feldspannung. (Bei den Messungen der Kurve Nr. 1 war die Spannung etwa 20400 Volt, bei denen der Kurven Nr. 2 und 3 etwa 26100 Volt. Die Messungen der Kurven Nr. 1 und 2 wurden in Abwesenheit von Quecksilberdämpfen ausgeführt, bei denjenigen der Kurve Nr. 3 verschwanden letztere erst am Ende des Versuches).

[1]) P. Lasareff, Berichte des Instituts für Physik und Biophysik 1, 192, 1921.



Tabelle 1.

Kurve Nr. 1 (etwa 20400 Volt)			Kurve Nr. 2 (etwa 26100 Volt)			Kurve Nr. 3 (etwa 26100 Volt)		
p mm	$\frac{N\text{ blau}}{N\text{ rot}}$	$\frac{E\text{ blau}}{E\text{ rot}}$	p mm	$\frac{N\text{ blau}}{N\text{ rot}}$	$\frac{E\text{ blau}}{E\text{ rot}}$	p mm	$\frac{N\text{ blau}}{N\text{ rot}}$	$\frac{E\text{ blau}}{E\text{ rot}}$
0,440	0,0260	0,0393	0,634	0,0253	0,0382	0,720	0,0314	0,0474
0,264	0,0341	0,0515	0,458	0,0261	0,0394	0,485 (478)	0,0409	0,0618
0,194	0,0447	0,0676	0,334	0,0339	0,0513	0,387	0,0444	0,0665
0,150	0,0356	0,0539	0,246 (264)	0,0418	0,0632	0,299 (282)	0,0521 (481)	0,0788
0,114	0,0311	0,0470	0,194	0,0466	0,0705	0,264 (246)	0,0460	0,0696
0,088	0,0289 (290)	0,0437	0,150	0,0406	0,0613	0,211	0,0481	0,0727
0,070	0,0251 (252)	0,0380	0,114	0,0375	0,0567	0,176	0,0417	0,0630
0,053	0,0278	0,0421	0,097	0,0344	0,0520	0,123	0,0415	0,0628
0,035	0,0247	0,0373	0,079	0,0341	0,0516	0,088 (106)	0,0402	0,0607
0,018	0,0240	0,0363	0,053 (062)	0,0313	0,0473	0,061	0,0360	0,0543
						0,035	0,0307	0,0464
						0,026	0,0281	0,0424
						0,018	0,0263	0,0397

3. Maxima der Intensitäten jeder Linie sind:

Für die rote Linie	Für die blaue Linie
Kurve Nr. 1 . . . 0,246 mm (0,264)	Kurve Nr. 1 . . . . . 0,194 mm
„ „ 2 . . . 0,246 „	„ „ 2 . . . . . 0,194 „
„ „ 3 . . . 0,289 „ (282)	„ „ 3 . . . . . 0,299 „ (282)
(starke Druck- und Intensitätsschwankungen)	(Druckschwankungen)

4. Die Anwesenheit der Quecksilberdämpfe hat einen merklichen Einfluß auf den Verlauf der Intensitätskurve:

a) Es zeigen vielfache Messungen (von denen sind zwei in den vorliegenden Kurven Nr. 4 und 5 angeführt. – Fig. 3, dazugehörige Tabelle 2), daß die Kurven sich stark von Fall zu Fall verändern und keinen bestimmt ausgesprochenen Gang aufweisen. (Die Stromspannung wurde bei diesen

Tabelle 2.

Kurve Nr. 4			Kurve Nr. 5		
p mm	$\frac{N\text{ blau}}{N\text{ rot}}$	$\frac{E\text{ blau}}{E\text{ rot}}$	p mm	$\frac{N\text{ blau}}{N\text{ rot}}$	$\frac{E\text{ blau}}{E\text{ rot}}$
0,536	0,0314	0,0475	0,334	0,0219	0,0331
0,405	0,0338	0,0511	0,255	0,0253	0,0383
0,308	0,0501	0,0758	0,211	0,0277	0,0419
0,246	0,0308	0,0465	0,167	0,0404	0,0611
0,202	0,0333	0,0503	0,150	0,0303	0,0458
0,150	0,0332	0,0502	0,123	0,0257	0,0389
0,114	0,0301	0,0455	0,106	0,0288	0,0436
0,097	0,0331	0,0500	0,079	0,0313	0,0472
0,079	0,0347	0,0525	0,070	0,0363	0,0549

Versuchen nicht gemessen, jedenfalls war sie aber kleiner als bei den oben beschriebenen Messungen.)

b) Die Größe des Intensitätsverhältnisses scheint bei derselben Stromspannung bei Anwesenheit von Quecksilberdämpfen größer zu sein als bei deren Abwesenheit. Es ändert sich auch hier die Farbe des Leuchtens: in Gegenwart der Quecksilberdämpfe geht sie bei Verminderung des Druckes von Rot in Blau über.

c) Es scheint in Gegenwart von Quecksilberdämpfen das Maximum sowie die ganze Kurve in der Richtung zu höheren Drucken verschoben zu sein.

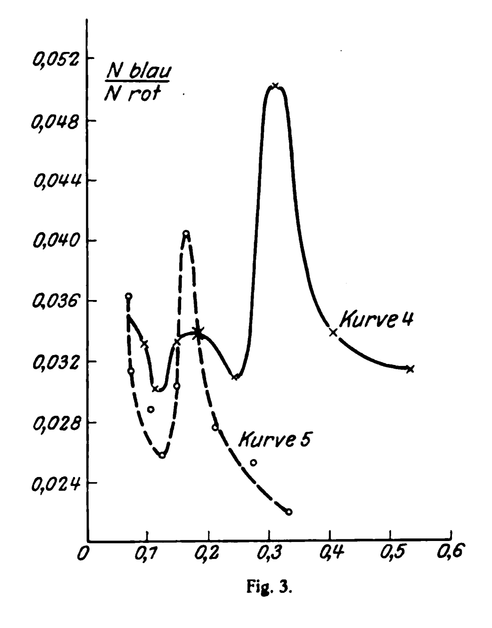


Fig. 3.

II. Teil.

Versuchsbedingungen. Der Schwingungskreis war derselbe wie früher (Fig. 1a).

Es waren in die Kugel mit leuchtendem Wasserstoff zwei kleine kugelförmige Elektroden eingeschmolzen. Die Töplerpumpe war nun durch eine Zweikolbenölpumpe ersetzt. Da das Beschaffen der zum Ausfrieren der Quecksilberdämpfe unentbehrlichen flüssigen Luft sehr umständlich ist, wurde eine andere Methode zur Beseitigung der Quecksilberdämpfe versucht (Fig. 4); und zwar wurde zwischen das Mc Leod (*M*) (einziges Quecksilber in der ganzen Anordnung) u. die Leuchtkugel (*L*) eine lange, breite, n-förmige, etwa 2 m hohe Glasröhre (*n*) eingeschmolzen. Von der Leuchtkugel und vom Mc Leod war die Röhre durch Glashähne getrennt; somit konnte die Diffusion der Quecksilberdämpfe verhindert

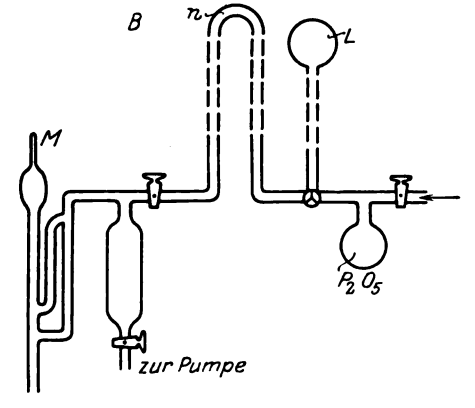


Fig. 4.

werden. Außerdem konnte die Glasröhre mittels eines Dreiweghahnes nach Belieben mit einem Wasserstoffstrom gespült werden. Durch diese Anordnung wurde die Quecksilberlinie äußerst geschwächt, etwa ebenso stark wie bei zwei- bis dreistündigem Ausfrieren mit flüssiger Luft. Leider konnte nicht festgestellt werden, ob auf diesem Wege die Möglichkeit besteht, den Quecksilberdampf ganz zu beseitigen. Die Apparate waren teilweise aus Glasteilen, die schon früher im Gebrauch gewesen waren, aufgebaut; auch erwies sich das Auswaschen und Anheizen des Glases als nicht genügend, insbesondere war bei einem vorläufigen Versuch trotz Ausbleibens des Quecksilbers die Quecksilberlinie im Spektrum dennoch sichtbar.

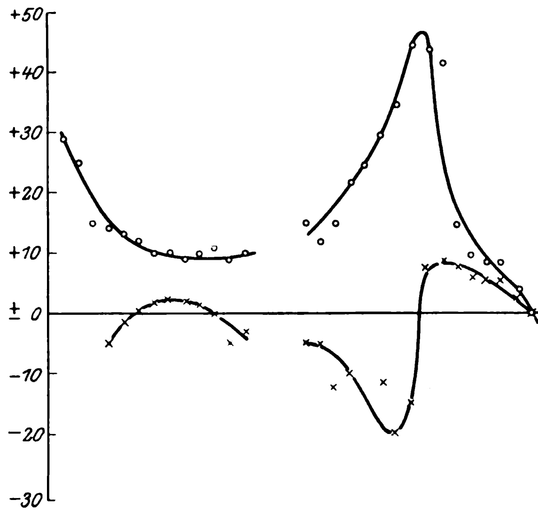


Fig. 5.

In die Leuchtkugel war ein Luftthermometer eingesetzt, damit war die Möglichkeit gegeben, die Temperaturänderung des Wasserstoffs, wenn auch zunächst nur in erster Annäherung, zu verfolgen.

Beschreibung des Versuchs und Messungsresultate. Die Wasserstoffleitfähigkeit wurde durch ein Mikroamperemeter gemessen (jedes Intervall 10^{-6} Amp.). Die eingeschmolzenen Elektroden wurden mit denen einer Batterie von 12 Volt verbunden.

Abgesehen von den Untersuchungen von Bergen Davis[1]) ist die Leitfähigkeit der Gase beim elektrodenlosen Leuchten sehr ausführlich von R. Wachsmuth[2]) an H_2, N_2, O_2, He, Ne, Ar studiert worden. In neuester Zeit liegt eine Arbeit von H. Jung[3]) über die Leitfähigkeit der Quecksilberdämpfe vor.

Die unter den vorliegenden Bedingungen ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen stimmen im großen und ganzen mit denen von Wachsmuth überein. Von Anfang an kamen aber folgende Ergebnisse zum Vorschein:

[1]) Bergen Davis, Phys. ZS. **4**, 289, 1902; Phys. Rev. **20**, 129, 1905.
[2]) R. Wachsmuth, Ann. d. Phys. **39**, 611, 1912; R. Wachsmuth und B. Winawer, ebenda **42**, 585, 1913.
[3]) H. Jung, Ann. d. Phys. **75**, 201, 1924.

1. Im Moment (richtiger gesagt vor dem Moment) des hellen Aufleuchtens des Gases (also im Kurvenpunkte der dem Wachsmuthschen Minimum entspricht) stellt sich eine kurzdauernde Veränderung der Stromrichtung ein.

2. Der Gang der Leitfähigkeitskurve hängt von der Art der Einschaltung der Batterie ab, d. h. von der Richtung der elektrischen Spannung der Batterie in der Glaskugel. (Tabelle 3 und Fig. 5. Die nach jeder Druckänderung am Mikroamperemeter abgelesenen Stromstärken sind auf den Ordinaten in gleichen Abszissenabständen aufgetragen. Die Leitfähigkeitskurven wurden unter abwechselnder Einschaltung der Batterie in entgegengesetzten Richtungen gemessen.)

Tabelle 3.
Leitfähigkeitskurven, gemessen bei abwechselnder Einschaltung der Batterie in entgegengesetzten Richtungen.

Druck in mm	Ablesungen am Mikroamperemeter: bei gleichgerichteten elektromotorischen Kräften		Ablesungen am Mikroamperemeter: bei entgegengesetzt gerichteten elektromotorischen Kräften	
$p \geq 0.12$	2,9		—	Starke Schwankungen
	2.5		—	
	1.5		— 0,5	
$p \geq 0.16$	1.4		— 0,1	
	1,3		0	
$p \geq 0.22$	1.2		0,2	
	1		0,4	
$p > 0.29$	1		0,3	
	0.9		0.2	
	1		0,1	
	1.1		0	
	0,9		— 0.5	
$p > 0{,}46$	1		— 0,3	
	Starke Schwankungen			
$p > 0{,}56$	1.5	Starke Schwankungen	—	Starke Schwankungen
	1.2		— 0,5	
	1.5		— 0.5	
$p > 0.93$	2.2		— 1,2	
	2.5		— 1	
	3		— 1,1	
	3,5	(4,5)	— 2	
$p > 1.8$	4	(4.5—3,5)	— 1,5	
	4,4		0,8	
	4,2		0,9	
	1.5		0,8	
	1		0,6	
	0.9		0,6	
	0,9		0,6	
Leuchten	0,4		0,3	
kaum merkbar	0		0	

Letzteres läßt sich wohl folgendermaßen erklären: Verschiebt man die Windungen der Spule, die die Kugel umgeben, nach Belieben, so wird auch die elektrische Kraft in der Kugel zwischen den Elektroden verändert; jegliche Asymmetrie der erregenden Spule verursacht eine merkliche elektromotorische Kraft zwischen den Elektroden; daraus folgt wohl, daß der Gang der Leitfähigkeitskurve davon abhängig ist, ob die elektromotorische Kraft der Batterie mit derjenigen in der Kugel übereinstimmt oder nicht.

Es wurden dann weitere Messungen der Leitfähigkeitskurven nach Ausschalten der Batterie ausgeführt. Die erhaltenen Kurven stimmen ihrem Charakter nach mit den früheren überein. (Tabelle 4 und Fig. 6. Die bei Druckänderung abgelesenen Stromstärken sind wie in Fig. 5 in gleichen Abszissenabständen in den Ordinaten aufgetragen. Die beiden Leitfähigkeitskurven wurden ohne Batterie gemessen).

Tabelle 4. Leitfähigkeitskurven (ohne Batterie).

Kurve I.		Kurve II.	
Druck in mm	Ablesungen am Mikroamperemeter	Druck in mm	Ablesungen am Mikroamperemeter
	1,2		1,0
	1,5		1,1
	1,2	$p \geq 0,17$	1,2
	1,5		1,0
$p \geq 0,15$	1,2		1,1
	1		1,2
$p \geq 0,25$	0,9		1
	0,5	$p \sim 0,22$	0,8
	0,2		1
	0,1		1,1
	— 0,05		1
	0,00		1
$p \sim 0,46$	— 0,05		0,9
	— 0,1		0,8
	— 0,05		0,6
	— 0,05		0,5
	0,1		0,1
$p \sim 1,4$	0,2		— 0,2
	0,3	$p \sim 0,61$	— 0,1
	0,5		— 0,1
	0,6		0
	0,7	$p \sim 1,5$	0,1
	0,9		0,1
	0,8		0,3
$p \sim 2,4$	0,2		0,4
	0,1		0,75
Leuchten	0,05		0,1
kaum merkbar	0	Leuchten	0
		kaum merkbar	— 0,1
			— 0,1

Jetzt war wieder bei einem Drucke, der dem hellen Aufleuchten des Gases gerade vorangeht, eine kurzdauernde Änderung der Stromrichtung zu beobachten, und zwar war diese um so besser ausgesprochen, je größer die elektromotorische Kraft war (d. h. je größer die Asymmetrie der Spule war).

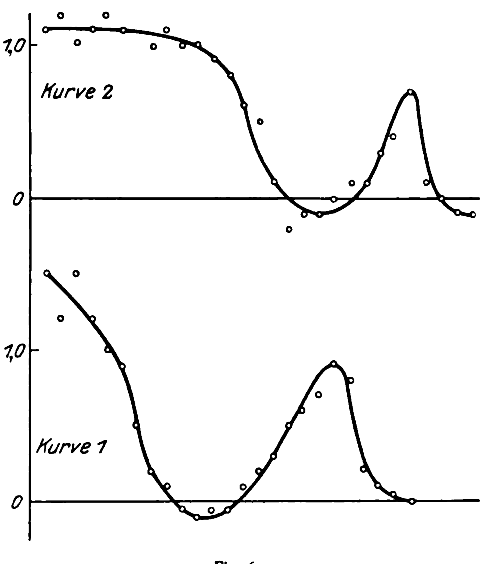


Fig. 6.

Wie es aus der Kurvenzeichnung zu ersehen ist, ist die Stromrichtung auch am Anfang der Kurve bei hohen Drucken der weiteren Stromrichtung entgegengesetzt.

Um den Ladungen der Wände der Glaskugel Rechnung zu tragen, wurde der Strom von den Stanniolbelegungen der Kugel (bei den Elektroden) gemessen. Es zeigte sich, daß diese Stromstärke vom Drucke scheinbar ganz unabhängig ist, auch bleibt der Strom bei Richtungsänderungen des Stromes im Gase unverändert. Somit erscheint die Annahme berechtigt, daß die Ladungen der Glaswände gar keine Wirkung auf die beobachtete elektromotorische Kraft im Gase ausüben.

Demzufolge entsteht nun die Frage:

1. Wie kann die Asymmetrie der anregenden Spule in einem Hochfrequenzfelde eine elektromotorische Kraft zwischen den Elektroden in der Kugel schaffen.

2. Womit ist die kurzdauernde Änderung der Stromrichtung im Gase bei ganz bestimmten Drucken zu erklären.

Werden die Elektroden von positiven und negativen Ladungen nicht in gleicher Menge getroffen, und nehmen die beiden Elektroden die elektrischen Ladungen nicht absolut gleichförmig auf (die eine Elektrode war merkbar stärker erwärmt als die andere), so muß eine elektromotorische Kraft zwischen den Elektroden entstehen, dabei wird wohl die Stromrichtung durch das Zeichen (positiv oder negativ) der die Elektroden in größerer Zahl erreichenden Ladungen bestimmt. Somit ist die Stromrichtungsänderung im Gase beim Ausfallen jeglicher Änderung in den

äußeren Versuchsbedingungen, als Beweis einer tiefgehenden Änderung im Ionisationszustande des Gases zu betrachten. Diese Annahme stimmt mit den spektroskopischen Beobachtungen überein: im Bereich der Druckänderungen bis zu einem Drucke, der der Richtungsänderung entspricht, ist nur das molekulare Spektrum zu sehen, erst bei kleineren Drucken leuchtet die Balmerserie hell auf.

Somit stimmen die beobachteten Änderungen der Stromrichtung sehr gut mit den theoretischen Annahmen sowohl von R. Wachsmuth[1]), als auch von H. Jung[2]) überein, denen gemäß das Leitfähigkeitsminimum das Vorhandensein einer neuen Stufe der Zusammenstoßenergie anzeigt; es sieht so aus, als wirke im Gase von diesem Momente an eine neue ionisierende Kraft.

Da die Ergebnisse der vorläufigen Leitfähigkeitsmessungen mit denen von R. Wachsmuth im großen und ganzen übereinstimmten, schien die anfangs beabsichtigte weitere Untersuchung der Leitfähigkeitskurve unter den vorliegenden Bedingungen zwecklos zu sein. Die Beobachtung der Temperaturänderung des leuchtenden Gases zeigte dann, daß im Moment des Aufleuchtens der Balmerserie die Temperatur sehr steil ansteigt (man sieht, wie rasch sich der Quecksilbertropfen im U-Rohr des Thermometers bewegt); vergrößert man hernach den Druck, so löscht die Balmerserie wieder aus, der Wasserstoff leuchtet weiter (Bandenspektrum), die Temperatur fällt aber wieder.

Durch diesen raschen Temperaturanstieg und die damit verbundene Druckvergrößerung dürfte die bei sehr geringen Druckverminderungen stattfindende Unstabilität des Wasserstoffaufleuchtens zu erklären sein; bei Verminderung des Druckes sendet Wasserstoff plötzlich ein schönes rotes Licht aus, momentan löscht es aber aus und das Gas leuchtet weiter wie vorher; bei neuer Verminderung des Druckes wird das Wasserstoffleuchten wieder grell, um abermals schwach zu werden. Dies wiederholt sich so lange, bis der Druck genügend gesunken ist.

Die Temperatur stieg bis auf 190°, der Temperaturanstieg beginnt gerade, wenn die Leitfähigkeitskurve ihr Minimum passiert hat; es steht aber außer Zweifel, daß am Thermometer eine Temperatur niedriger als sie in Wirklichkeit ist und mit großer Verspätung abgelesen wird.

Von Interesse ist es, daß die Glaswände der Leuchtkugel sehr stark (kaum, daß man die Kugel noch berühren kann) und dabei immer in

[1]) R. Wachsmuth und B. Winawer, Ann. d. Phys. **42**, 585, 1913.
[2]) H. Jung, ebenda **75**, 201, 1924.



einer bestimmten Reihenfolge erwärmt werden: zuerst wird das Glas nur an den Elektroden heiß, und erst bei Verminderung des Drucks rückt die Erwärmung immer weiter zum Zentrum.

Dank der neuen Anordnung der Apparate konnten folgende interessante Beobachtungen gemacht werden:

1. Beim Öffnen des obenerwähnten Hahnes, durch den die Kugel mit der Röhre verbunden wird, beginnt in letzterer momentan ein helles Leuchten, das einen Meter weit und mehr sich ausdehnt. Schließt man den Hahn, so löscht gleichzeitig das Leuchten ganz aus; hiermit wird außer Zweifel gestellt, daß das Leuchten durch das Gas geleitet, aber nicht selbständig über größere Entfernung durch das äußere Feld erregt wird. Nachleuchten des Wasserstoffs wurde niemals beobachtet.

2. Der Stanniolbelag der Leuchtkugel in der Nähe ihrer Elektroden schwächt das Leuchten des Gases im anliegenden Rohre merklich, ist im letzteren Leuchten vorhanden, so dehnt es sich, im Gegensatz zu dem Falle nicht vorhandener Belegungen, nur über eine sehr kurze Strecke aus.

Zum Schluß ist es mir ein besonderes Bedürfnis, Herrn Prof. P. P. Lasareff meinen tiefgefühlten Dank für das Thema dieser Arbeit sowohl als für die mir gebotene Möglichkeit, in seinem Laboratorium zu arbeiten, und für sein beständiges Wohlwollen mir gegenüber auszusprechen. Auch möchte ich Herrn Prof. S. Wawilow, N. Stschodro, Fr. Widineewa und allen anderen Mitarbeitern des Instituts für ihre freundliche Mithilfe herzlich danken.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik.

Über die invariante Form der Wellen- und der Bewegungsgleichungen für einen geladenen Massenpunkt[1]).

Von V. Fock in Leningrad.

(Eingegangen am 30. Juli 1926.)

Die Schrödingersche Wellengleichung wird als invariante Laplacesche Gleichung und die Bewegungsgleichungen als diejenigen einer geodätischen Linie im fünfdimensionalen Raum geschrieben. Der überzählige fünfte Koordinatenparameter steht in enger Beziehung zu der linearen Differentialform der elektromagnetischen Potentiale.

In seiner noch nicht veröffentlichten Arbeit bedient sich H. Mandel[2]) des Begriffes des fünfdimensionalen Raumes, um die Gravitation und das elektromagnetische Feld von einem einheitlichen Standpunkte aus zu betrachten. Die Einführung eines fünften Koordinatenparameters scheint uns zur Aufstellung der Schrödingerschen Wellengleichung sowie der mechanischen Gleichungen in invarianter Form gut geeignet.

1. Spezielle Relativitätstheorie.

Die Lagrangesche Funktion für die Bewegung eines geladenen Massenpunktes ist, in leicht verständlicher Bezeichnungsweise,

$$L = -m c^2 \sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}} + \frac{e}{c} \mathfrak{A} \cdot \mathfrak{v} - e \varphi, \tag{1}$$

und die entsprechende Hamilton-Jacobische Gleichung (H. P.) lautet:

$$(\operatorname{grad} W)^2 - \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial W}{\partial t}\right)^2 - \frac{2e}{c}\left(\mathfrak{A} \cdot \operatorname{grad} W + \frac{\varphi}{c}\frac{\partial W}{\partial t}\right) + m^2 c^2 + \frac{e^2}{c^2}(\mathfrak{A}^2 - \varphi^2) = 0. \tag{2}$$

---

[1]) Die Idee dieser Arbeit ist in einem Gespräche mit Prof. V. Fréedericksz entstanden, dem ich auch manche wertvollen Ratschläge verdanke.

Anmerkung bei der Korrektur. Während diese Notiz im Druck war, ist die schöne Arbeit von Oskar Klein (ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926) in Leningrad eingetroffen, in welcher der Verfasser zu Resultaten gelangt, die prinzipiell mit denen dieser Notiz identisch sind. Wegen der Wichtigkeit der Resultate dürfte aber vielleicht ihre Ableitung auf einem anderen Wege (Verallgemeinerung eines in meiner früheren Arbeit gebrauchten Ansatzes) von Interesse sein.

[2]) Der Verfasser hat mir liebenswürdigerweise die Möglichkeit gegeben, seine Arbeit im Manuskript zu lesen.

Analog dem in unserer früheren Arbeit[1]) gebrauchten Ansatze setzen wir hier

$$\operatorname{grad} W = \frac{\operatorname{grad}\psi}{\frac{\partial\psi}{\partial p}}; \quad \frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\frac{\partial\psi}{\partial t}}{\frac{\partial\psi}{\partial p}}, \tag{3}$$

wo p einen neuen Parameter von der Dimension des Wirkungsquantums bezeichnet. Nach Multiplikation mit $\left(\frac{\partial\psi}{\partial p}\right)^2$ erhalten wir eine quadratische Form

$$Q = (\operatorname{grad}\psi)^2 - \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2 - \frac{2e}{c}\frac{\partial\psi}{\partial p}\left(\mathfrak{A}\cdot\operatorname{grad}\psi + \frac{\varphi}{c}\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)$$
$$+ \left[m^2c^2 + \frac{e^2}{c^2}(\mathfrak{A}^2 - \varphi^2)\right]\left(\frac{\partial\psi}{\partial p}\right)^2. \tag{4}$$

Wir bemerken, daß die Koeffizienten der nullten, ersten und zweiten Potenz von $\frac{\partial\psi}{\partial p}$ vierdimensionale Invarianten sind. Ferner bleibt die Form Q invariant, wenn man

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A} &= \mathfrak{A}_1 + \operatorname{grad} f, \\ \varphi &= \varphi_1 - \frac{1}{c}\frac{\partial f}{\partial t}, \\ p &= p_1 - \frac{e}{c} f \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

setzt, wo f eine willkürliche Funktion der Koordinaten und der Zeit bezeichnet. Die letztere Transformation läßt auch die lineare Differentialform

$$d'\Omega = \frac{e}{mc^2}(\mathfrak{A}_x dx + \mathfrak{A}_y dy + \mathfrak{A}_z dz) - \frac{e}{mc}\varphi\, dt + \frac{1}{mc} dp \tag{6}$$

invariant[2]).

Wir wollen nun die Form Q als das Quadrat des Gradienten der Funktion ψ im fünfdimensionalen Raum (R_5) auffassen, und suchen das entsprechende Linienelement. Man findet leicht

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2 dt^2 + (d'\Omega)^2. \tag{7}$$

---

[1]) V. Fock, Zur Schrödingerschen Wellenmechanik, ZS. f. Phys. **38**, 242, 1926.

[2]) Das Zeichen d' soll andeuten, daß $d'\Omega$ kein vollständiges Differential ist.

Die Laplacesche Gleichung in R_5 lautet:

$$\varDelta \psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \frac{2e}{c}\left(\mathfrak{A}\,.\,\mathrm{grad}\,\frac{\partial \psi}{\partial p} + \frac{\varphi}{c}\frac{\partial^2 \psi}{\partial t\,\partial p}\right)$$
$$-\frac{e}{c}\frac{\partial \psi}{\partial p}\left(\mathrm{div}\,\mathfrak{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right) + \left[m^2c^2 + \frac{e^2}{c^2}(\mathfrak{A}^2 - \varphi^2)\right]\frac{\partial^2 \psi}{\partial p^2} = 0. \quad (8)$$

Sie bleibt, ebenso wie (7) und (4), bei Lorentztransformationen und bei Transformationen (5) invariant.

Da die Koeffizienten der Gleichung (8) den Parameter p nicht enthalten, können wir die Abhängigkeit der Funktion ψ von p in Form eines Exponentialfaktors ansetzen, und zwar müssen wir, um Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erhalten

$$\psi = \psi_0\, e^{2\pi i \frac{p}{h}} \quad (9)$$

setzen[1]). Die Gleichung für ψ_0 ist gegenüber Lorentztransformationen, nicht aber gegenüber Transformationen (5), invariant. Die Bedeutung des überzähligen Koordinatenparameters p scheint nämlich gerade darin zu liegen, daß er die Invarianz der Gleichungen in bezug auf die Addition eines beliebigen Gradienten zum Viererpotential bewirkt.

Es sei hier bemerkt, daß die Koeffizienten der Gleichung für ψ_0 im allgemeinen komplex sind.

Nimmt man ferner an, daß diese Koeffizienten von t nicht abhängen, und setzt man

$$\psi_0 = e^{-\frac{2\pi i}{h}(E + mc^2)t}\,\psi_1, \quad (10)$$

so erhält man für ψ_1 eine zeitfreie Gleichung, welche mit der in unserer früheren Arbeit aufgestellten Verallgemeinerung der Schrödingerschen Wellengleichung identisch ist. Diejenigen Werte von E, für welche eine Funktion ψ_1 existiert, die gewissen Endlichkeits- und Stetigkeitsforderungen genügt, sind dann die Bohrschen Energieniveaus. Aus den soeben angeführten Betrachtungen folgt, daß die Addition eines Gradienten zum Viererpotential keinen Einfluß auf die Energieniveaus ausüben kann. Die beiden mit den Vektorpotentialen $\mathfrak{A}$ und $\overline{\mathfrak{A}} = \mathfrak{A} - \mathrm{grad}\, f$ erhaltenen Funktionen ψ_1 und $\overline{\psi}_1$ würden sich nämlich nur um einen Faktor $e^{\frac{2\pi i e}{ch} f}$ vom absoluten Betrage 1 unterscheiden und folglich (bei sehr allgemeinen Voraussetzungen über die Funktion f) die gleichen Stetigkeitseigenschaften haben.

---

[1]) Das Auftreten des mit der Linearform verbundenen Parameters p in einer Exponentialfunktion könnte vielleicht mit einigen von E. Schrödinger (ZS. f. Phys. **12**, 13, 1923) bemerkten Beziehungen im Zusammenhange stehen.

2. Allgemeine Relativitätstheorie.

A. Wellengleichung. Für das Linienelement im fünfdimensionalen Raum setzen wir an:

$$\left.\begin{aligned} ds^2 &= \sum_{i,k=1}^{5} \gamma_{ik}\, dx_i\, dx_k \\ &= \sum_{i,k=1}^{4} g_{ik}\, dx_i\, dx_k + \frac{e^2}{m^2}\left(\sum_{i=1}^{5} q_i\, dx_i\right)^2. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Hier sind die Größen g_{ik} die Komponenten des Einsteinschen Fundamentaltensors, die Größen q_i ($i = 1, 2, 3, 4$) die durch c^2 dividierten Komponenten des Viererpotentials, also

$$\sum_{i=1}^{4} q_i\, dx_i = \frac{1}{c^2}(\mathfrak{A}_x\, dx + \mathfrak{A}_y\, dy + \mathfrak{A}_z\, dz - \varphi\, c\, dt), \tag{12}$$

die Größe q_5 eine Konstante und x_5 der überzählige Koordinatenparameter. Alle Koeffizienten sind reell und von x_5 unabhängig.

Die Größen g_{ik} und q_i hängen nur vom Felde, nicht aber von der Beschaffenheit des Massenpunktes ab; die letztere wird durch den Faktor $\frac{e^2}{m^2}$ repräsentiert. Zur Abkürzung wollen wir aber die von $\frac{e}{m}$ abhängigen Größen

$$\frac{e}{m}\, q_i = a_i \quad (i = 1, 2, 3, 4, 5) \tag{13}$$

einführen und folgende Verabredung treffen: bei der Summation von 1 bis 5 wird das Summenzeichen angeschrieben, bei der Summation von 1 bis 4 dagegen unterdrückt.

Mit diesen Bezeichnungen finden wir

$$\left.\begin{aligned} \gamma_{ik} &= g_{ik} + a_i a_k; \quad g_{i5} = 0 \\ \gamma &= \|\gamma_{ik}\| = a_5^2\, g \end{aligned}\right\} (i, k = 1, 2, 3, 4, 5) \tag{14, 15}$$

$$\left.\begin{aligned} \gamma^{ik} &= g^{ik} \\ \gamma^{5k} &= -\frac{1}{a_5} g^{ik} a_i = -\frac{a^i}{a_5} \\ \gamma^{55} &= \frac{1}{(a_5)^2}\cdot(1 + a_i a^i) \end{aligned}\right\} (i, k, l = 1, 2, 3, 4). \tag{16}$$

Die der Gleichung (8) entsprechende Wellengleichung lautet:

$$\sum_{i,k=1}^{5} \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\sqrt{-\gamma}\,\gamma^{ik}\,\frac{\partial \psi}{\partial x_k}\right) = 0 \tag{17}$$

oder, ausführlicher geschrieben,

$$\frac{1}{\sqrt{-g}}\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\sqrt{-g}\,g^{ik}\frac{\partial\psi}{\partial x_k}\right)-\frac{2}{a_5}a^i\frac{\partial^2\psi}{\partial x_i\,\partial x_5}+\frac{1}{(a_5)^2}(1+a_i a^i)\frac{\partial^2\psi}{\partial x_5^2}=0. \qquad (18)$$

Führt man endlich die Funktion ψ_0 und die Potentiale q_i ein, so läßt sich diese Gleichung schreiben:

$$\frac{1}{\sqrt{-g}}\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\sqrt{-g}\,g^{ik}\frac{\partial\psi_0}{\partial x_k}\right)-\frac{4\pi}{h}\sqrt{-1}\,c\,e\,q^i\frac{\partial\psi_0}{\partial x_i}-\frac{4\pi^2c^2}{h^2}(m^2+e^2q_iq^i)\,\psi_0=0. \qquad (19)$$

B. Bewegungsgleichungen. Wir wollen nun die Bewegungsgleichungen eines geladenen Massenpunktes als diejenigen einer geodätischen Linie in R_5 aufstellen.

Zu diesem Zwecke müssen wir zunächst die Christoffelschen Klammersymbole berechnen. Wir bezeichnen die fünfdimensionalen Klammersymbole mit $\left\{\begin{matrix}k\,l\\r\end{matrix}\right\}_5$ und die vierdimensionalen mit $\left\{\begin{matrix}k\,l\\r\end{matrix}\right\}_4$. Wir führen ferner die kovariante Ableitung des Viererpotentials ein:

$$A_{lk}=\frac{\partial a_l}{\partial x_k}-\left\{\begin{matrix}k\,l\\r\end{matrix}\right\}_4 a_r, \qquad (20)$$

und spalten den Tensor $2A_{ik}$ in seinen symmetrischen und antisymmetrischen Teil:

$$\left.\begin{aligned}B_{lk}&=A_{lk}+A_{kl}\\M_{lk}&=A_{lk}-A_{kl}=\frac{\partial a_l}{\partial x_k}-\frac{\partial a_k}{\partial x_l}.\end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

Wir haben dann

$$\left.\begin{aligned}\left\{\begin{matrix}k\,l\\r\end{matrix}\right\}_5&=\left\{\begin{matrix}k\,l\\r\end{matrix}\right\}_4+\frac{1}{2}(a_k g^{ir}M_{il}+a_l g^{ir}M_{ik}),\\\left\{\begin{matrix}k\,l\\5\end{matrix}\right\}_5&=\frac{1}{2a_5}B_{lk}-\frac{1}{2a_5}(a_k a^i M_{il}+a_l a^i M_{ik}),\\\left\{\begin{matrix}k\,5\\5\end{matrix}\right\}_5&=-\frac{1}{2}a^i M_{ik},\\\left\{\begin{matrix}5\,5\\k\end{matrix}\right\}_5&=0,\\\left\{\begin{matrix}5\,5\\5\end{matrix}\right\}_5&=0.\end{aligned}\right\} \qquad (22)$$

Die Gleichungen der geodätischen Linie in R_5 lauten dann:

$$\frac{d^2 x_r}{d s^2} + \left\{ \begin{matrix} k\,l \\ r \end{matrix} \right\}_4 \frac{d x_k}{d s} \frac{d x_l}{d s} + \frac{d' \Omega}{d s} \cdot g^{i r} M_{i l} \frac{d x_l}{d s} = 0, \tag{23}$$

$$\frac{d^2 x_5}{d s^2} + \frac{1}{2 a_5} B_{lk} \frac{d x_k}{d s} \frac{d x_l}{d s} - \frac{1}{a_5} \frac{d' \Omega}{d s} a^i M_{i l} \frac{d x_l}{d s} = 0. \tag{24}$$

Hier bezeichnet $d' \Omega$, wie früher, die Linearform

$$d' \Omega = a_i \, d x_i + a_5 \, d x_5. \tag{25}$$

Multipliziert man die vier Gleichungen (23) mit a_r, die fünfte (24) mit a_5 und addiert, so erhält man eine Gleichung, die man in der Form

$$\frac{d}{d s}\left(\frac{d' \Omega}{d s}\right) = 0 \tag{26}$$

schreiben kann. Es gilt also

$$\frac{d' \Omega}{d s} = \text{const} \tag{27}$$

Multipliziert man (23) mit $g_{r\alpha} \frac{d x_\alpha}{d s}$ und summiert über r und α, so folgt wegen der Antisymmetrie von M_{ik}

$$\frac{d}{d s}\left(g_{r\alpha} \frac{d x_r}{d s} \frac{d x_\alpha}{d s}\right) = 0 \tag{28}$$

oder, wenn man die Eigenzeit τ durch die Formel

$$g_{ik} \, d x_i \, d x_k = -c^2 \, d \tau^2 \tag{29}$$

einführt,

$$\frac{d}{d s}\left(\frac{d \tau}{d s}\right)^2 = 0. \tag{30}$$

Die Gleichung (28) oder (30) ist übrigens wegen

$$d s^2 = -c^2 \, d \tau^2 + (d' \Omega)^2 \tag{31}$$

eine Folge von (26).

Aus dem Gesagten folgt, daß die Gleichung (24) eine Folge von (23) ist; wir können sie also beiseite lassen. Führen wir in (23) die Eigenzeit als unabhängige Veränderliche ein, so kommt der fünfte Parameter ganz zum Fortfall; wir unterdrücken noch das Zeichen 4 am Klammersymbol:

$$\frac{d^2 x_r}{d \tau^2} + \left\{ \begin{matrix} k\,l \\ r \end{matrix} \right\} \frac{d x_k}{d \tau} \frac{d x_l}{d \tau} + \frac{d' \Omega}{d \tau} g^{i r} M_{i l} \frac{d x_l}{d \tau} = 0. \tag{32}$$

Das letzte Glied auf der linken Seite stellt die Lorentzsche Kraft dar. In der speziellen Relativitätstheorie läßt sich die erste dieser Gleichungen schreiben

$$m \frac{d}{d t} \frac{d x}{d \tau} + \frac{1}{c} \frac{d' \Omega}{d \tau} \left[\frac{e}{c}\left(\dot{z} H_y - \dot{y} H_z + \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial t}\right) + e \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right] = 0. \tag{33}$$

Um Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erhalten, muß der Faktor der eckigen Klammer den Wert 1 haben. Es gilt also

$$\frac{d' \Omega}{d \tau} = c \tag{34}$$

und

$$d s^2 = 0. \tag{35}$$

Die Bahnen des Massenpunktes sind also geodätische Nullinien im fünfdimensionalen Raum.

Um die Hamilton-Jacobische Gleichung zu erhalten, setzen wir das Quadrat des fünfdimensionalen Gradienten einer Funktion ψ gleich Null.

$$g^{ik} \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \frac{\partial \psi}{\partial x_k} - \frac{2}{a_5} \frac{\partial \psi}{\partial x_5} a^i \frac{\partial \psi}{\partial x_i} + (1 + a_i a^i) \left(\frac{1}{a_5} \frac{\partial \psi}{\partial x_5} \right)^2 = 0. \tag{36}$$

Setzen wir hier

$$m c a_5 \frac{\frac{\partial \psi}{\partial x_i}}{\frac{\partial \psi}{\partial x_5}} = \frac{\partial W}{\partial x_i}, \tag{37}$$

und führen wir statt a_i die Potentiale q_i ein, so erhalten wir eine Gleichung

$$g^{ik} \frac{\partial W}{\partial x_i} \frac{\partial W}{\partial x_k} - 2 e c q^i \frac{\partial W}{\partial x_i} + c^2 (m^2 + e^2 q_i q^i) = 0, \tag{38}$$

die als Verallgemeinerung unserer Gleichung (2), die uns als Ausgangspunkt diente, gelten kann.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität, 24. Juli 1926.

Experimentelle Bestimmung der „Absorption" der Schallwellen in einem Medium, welches mit Resonatoren gefüllt ist.

Von **P. N. Belikov** in Moskau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1926.)

In der vorliegenden Arbeit wurde die Absorption von Schallwellen in einem Medium, das aus Resonatoren besteht, nachgewiesen. Die Resonatoren wurden würfelartig gelagert und die Absorption, welche von der Wellenlänge abhängt, stimmt qualitativ mit derjenigen, die von Kasterin theoretisch nachgewiesen ist, überein.

Von Prof. Dr. N. P. Kasterin ist eine Thorie der Ausbreitung von Schallwellen im inhomogenen Medium, speziell in einem solchen, welches mit Kugeln oder mit Resonatoren ausgefüllt ist, ausgearbeitet[1]). Der experimentelle Teil der erwähnten Arbeit von Kasterin, welcher die Folgerungen der Theorie vollständig stützt, ist der Messung der anomalen Dispersion in einem solchen Medium gewidmet. Die theoretisch nachgewiesene „Absorption" der Schallwellen wurde in Kasterins Arbeit nicht untersucht. Auf Anregung von Herrn Akad.-Prof. Dr. P. Lasareff habe ich eine Reihe von Messungen der „Absorption" von ebenen Schallwellen beim Durchgang durch ein Gitter, welches aus akustischen Resonatoren zusammengesetzt ist, ausgeführt.

A. Methode. Die Methode bestand darin, daß eine plane akustische Welle ein aus zylindrischen Resonatoren bestehendes Gitter passiert und die Schwächung des Schalles, welche durch das Resonatorengitter bedingt ist, gemessen wurde. Daraus wurden nach den Formeln der Theorie die „Absorptionskoeffizienten" erhalten.

B. Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung ist in der Fig. 1 angegeben. Im Brennpunkte eines parabolischen Projektorspiegels Sp_1 mit dem Öffnungsdurchmesser von 90 cm befindet sich das Telephon T_1, welches als Tonquelle dient und mit einem Röhrengenerator niedriger Frequenz gespeist ist. Zum Zwecke der Befreiung des Schalles von Obertönen ist dieses Telephon mit einem herausschiebbaren Kartonresonator versehen. Das Telephon ist im Sekundärkreise, welcher induktiv mit dem primären Schwingungskreise von variabler Schwingungszahl gekoppelt ist, eingeschaltet. Die Stromstärke wurde mit Thermoelement Th_1 und Galvanometer G_1 gemessen.

[1]) N. Kasterin, Über die Ausbreitung der Wellen im inhomogenen Medium. Dissertation Moskau 1903 (russisch).



Im Brennpunkte eines zweiten parabolischen Spiegels Sp_2 befindet sich ein zweites Telephon T_2, welches als Indikator dienen soll und an Klemmen des Verstärkers V angeschlossen ist. In dem Anodenkreis des Verstärkers ist über einen Transformator ein Thermoelement Th_2 mit Spiegelgalvanometer G_2 eingeführt.

Die vom Spiegel Sp_2 reflektierten Schallwellen versetzten die Membran des Telephons T_2 in Schwingungen. Der in den Windungen des Telephons entstandene Strom wird, nach einer Verstärkung, in relativen Einheiten mit Hilfe des Galvanometers G_2 gemessen.

Nach den Änderungen der Galvanometerausschläge kann man die Änderung der Intensität des Schalles, welcher bis zum zweiten Spiegel gekommen ist, beurteilen.

Die Spiegel Sp_1 und Sp_2 sind optisch fokussiert, und die Entfernung ihrer Brennpunkte beträgt 2,5 m. Zwischen den Spiegeln kann ein Reso-

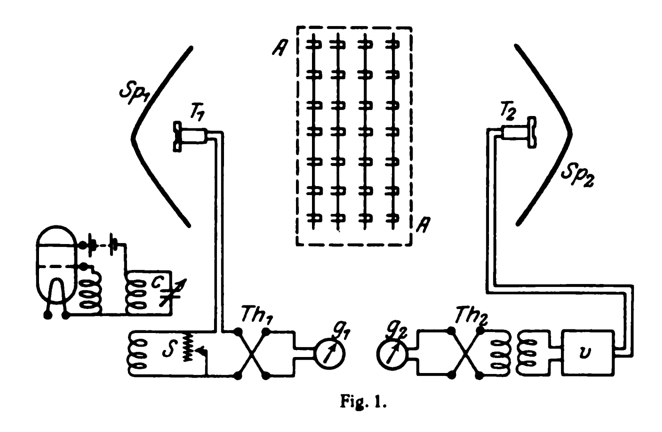


Fig. 1.

natorengitter AA eingeschoben werden, welches aus zylindrischen Resonatoren, die würfelartig angeordnet sind, zusammengesetzt ist. Diese Anordnung ist in der Fig. 2 dargestellt.

Die Tonintensität, welche vom Telephon T_1 stammt, kann in meßbarer Weise mit Hilfe des Nebenschlusses S variiert werden. Die Änderung der Tonhöhe, welche beim Variieren des Nebenschlusses entsteht, wird durch die Änderung der Kapazität des regulierbaren Kondensators C im Schwingungskreise kompensiert. Auf die Konstanz der Tonhöhe kann man aus dem Verschwinden der Tonschwebungen der Töne des Telephons des erwähnten Generators und der Töne des zweiten Kontrolltelephons des zweiten Kathodenröhrengenerators, welches auf dieselbe Schwingungszahl wie das erste gestimmt ist, schließen. In solcher Weise konnte

man die Konstanz der Tonhöhe sehr genau erhalten, was unbedingt nötig war.

Die Messung der Tonintensität, welche das Telephon T_1 gibt, wird mit dem Thermoelement Th_1 und Galvanometer G_1 ausgeführt. Die Tonintensität wird direkt in relativen Einheiten durch die Ausschläge des Galvanometers [1]) bei verschiedener Größe des Nebenschlusses und einer bestimmten Tonhöhe gemessen. Alle Apparate sind so aufgestellt, daß der Beobachter ohne seine Stellung zu wechseln zugleich die beiden

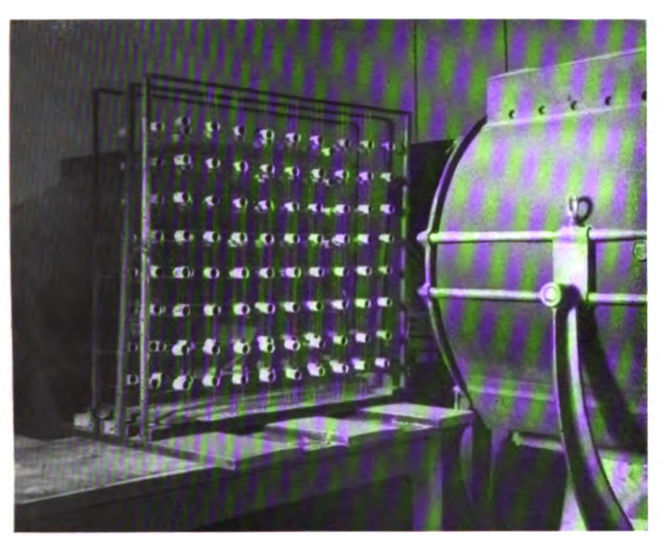


Fig. 2.

Galvanometereinstellungen vornehmen und sowohl die Tonhöhe, wie auch die Tonintensität variieren kann.

Um die Resonanzeigenschaften der Telephonmembranen zu untersuchen, wurden ihre Amplituden bei Erregung des Telephons durch einen Strom von variabler Schwingungszahl von einer kleinen Wienschen Sirene [2]) optisch mit Hilfe eines Mikroskops gemessen. Die Resonanzkurven der beiden Telephone waren fast identisch. Die vorgenommenen Messungen der Tonschwächung (im Bereiche von 1300 bis 1800 Perioden) bleiben außerhalb des Resonanzbereiches der Membranen.

[1]) L. Austin, Jahrb. f. drahtl. Telegr. **7**, 628, 1913; H. Lichte, Ann. d. Phys. **42**, 843, 1913; V. Knudsen, Phys. Rev. **21**, 88, 1923.
[2]) M. Wien, Ann. d. Phys. **4**, 425, 1901.

Die Schallwellenlängen wurden nach der Methode der stehenden Wellen gemessen, wobei die Stellen der Knoten direkt mit dem Ohr bestimmt wurden. Die Genauigkeit der Wellenlängenmessungen (nach zehn Ablesungen) ist 0,2 bis 0,6 Proz.

Die zylindrischen Gitterresonatoren, welche an einem Ende geschlossen sind, sind aus dünnem Karton (die Dicke der Zylinderwand beträgt 0,2 mm, die Dicke des Bodens 0,9 mm) hergestellt. Die Länge des Resonators beträgt 5 cm, der Durchmesser $2R = 3{,}5$ cm. Die reduzierte Länge des Resonators ist gleich 6,3 cm, was einer Wellenlänge von 25,2 cm entspricht. Das logarithmische Dekrement der Dämpfung des Resonators wurde auf optischem Wege mittels der von P. Leiberg ausgearbeiteten[1]) Methode der Rosonanzkurven bestimmt und erwies sich im Mittel von mehreren Bestimmungen für einen Kartonresonator gleich 0,291, und für einen Resonator aus dickem Zink gleich 0,27. Eine Beispielkurve für einen Karton (schwarze Scheibchen) und einen Zinkresonator (weiße Scheibchen) ist in der Fig. 3 angegeben.

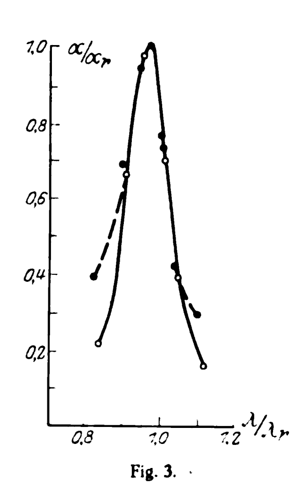


Fig. 3.

Die Resonatoren sind auf Fäden, welche auf hölzernen Rahmen befestigt sind, angeordnet und richten ihre Öffnungen der Schallquelle zu. Die Rahmen stehen auf einer Stütze, welche leicht zwischen den Spiegeln ein- oder herausgeschoben werden kann.

C. Meßausführung. Die Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt: es wurde eine bestimmte Tonhöhe eingestellt und die Schallwellenlänge gemessen. Dann wurde die relative Messung der Tonintensität des Telephons T_1 vorgenommen und zugleich die Einstellung des Galvanometers G_2 im zweiten Kreise beobachtet. Das Gitter mit den Resonatoren wird eingeschoben und der neue Ausschlag des Galvanometers G_2 abgelesen. Sodann wird nach dem Herausschieben des Gitters die Tonintensität (mittels der Regulierung des Widerstandes S) so geschwächt, daß der Ausschlag des Galvanometers G_2 derselbe, wie beim Vorhandensein des Gitters wird, und wieder die relative Tonintensität (des Telephons T_1) gemessen. Durch das Verhältnis der Tonintensität

---

[1]) P. Leiberg, Journ. d. russ. Phys.-Chem. Ges. 28, 93, 1896 (russisch).

mit dem Gitter (J) und ohne das Gitter (J_0) wird der „Absorptionskoeffizient“ bestimmt. Jedes Meßresultat ist als Mittel von fünf Ablesungen erhalten worden. Die Beobachtungsfehler in den verschiedenen Beobachtungsserien sind verschieden, jedoch betragen sie nicht mehr als 4 bis 5 Proz.

Die Tabelle 1 dient als Beispiel zweier Serien von Ablesungen.

Tabelle 1.

$\lambda = 22{,}7$ cm			$\lambda = 24{,}3$ cm		
J_0	J	J/J_0	J_0	J	J/J_0
86	3,0	0,035	73	38,5	0,527
88	3,0	0,034	73	36,0	0,507
89	3,5	0,039	71	36,5	0,514
85	3,5	0,041	70	36,0	0,514
88	3,0	0,034	72	37,5	0,521
	Mittel	0,035		Mittel	0,517

Bei den Tönen, welche weit entfernt von den Eigentönen des Resonators liegen, ist eine Tonschwächung nicht zu beobachten, woraus man schließen kann, daß der Einfluß der Oberfläche, welche von den Resonatoren bedeckt ist, ein sehr geringer ist.

Nach der Theorie von Prof. Kasterin[1]) kann für ein System, das konservativ in bezug auf die Schallenergie ist, der „Absorptionsindex“ ε, welcher analog dem optischen durch den Ausdruck $k' = n k (1 - i \varepsilon)$ bestimmt wird (n = Brechungsindex), aus der Dispersionskurve ermittelt werden. Die Dispersionskurve des Mediums, das mit zylindrischen Resonatoren ausgefüllt ist, ist durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\mathrm{tg}^2 \frac{k' a}{2} = \mathrm{tg}^2 \frac{k a}{2} \cdot \frac{\mathrm{ctg} \frac{k a}{2} + \frac{k^2 a^2}{2 \pi} (\mathrm{ctg}\, \gamma - \sigma)}{- \mathrm{tg} \frac{k a}{2} + \frac{k^2 a^2}{2 \pi} (\mathrm{ctg}\, \gamma - \sigma)}.$$

In diesem Ausdrucke bedeuten:

a die Entfernung zwischen den Mittelpunkten der Resonatoren (die Periode des Gitters).

$k' = \frac{2\pi}{\lambda'}$ (λ' die Wellenlänge des Schalles im Gitter).

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$ (λ die Wellenlänge außerhalb des Gitters).

$$\mathrm{tg}\, \gamma = \frac{k^2 . R^2 . \cos k \alpha . \sin k \alpha}{2 \cos k (l + \alpha)},$$

[1]) N. Kasterin, l. c., S. 132.

(für einen zylindrischen Resonator vom Halbmesser R, der Länge l, dessen Öffnung in eine unendlich große Wand eingesteckt ist), α ist die Korrektion für das geöffnete Ende des Resonators, σ wird durch eine Potenzreihe ausgedrückt und kann beliebig genau ausgerechnet werden;

$$\left[\sigma . a k = E_1 + \frac{1}{2} E_3 \left(\frac{a^2}{2\pi}\right)^2 + \frac{1.3}{2.4} E_5 \left(\frac{a^2}{2\pi}\right)^4 + \frac{1.3.5}{2.4.6} E_7 \left(\frac{a^2}{2\pi}\right)^6 + \cdots,\right.$$

$$\left. \text{wo } E_{2s+1} = \pi \cdot \frac{2s+1}{2s-1}\right].$$

Die Formel der Dispersionskurve gibt nur Annäherungswerte; die genaue Formel kann man, wie Kasterin bemerkt, wegen der ungenügend ausgearbeiteten Theorie des akustischen Resonators nicht erhalten.

D. Resultate. Eine Reihe von Messungen wurde mit einem Gitter, das aus drei Schichten von je 82 Resonatoren bestand, bei $a = 9$ cm

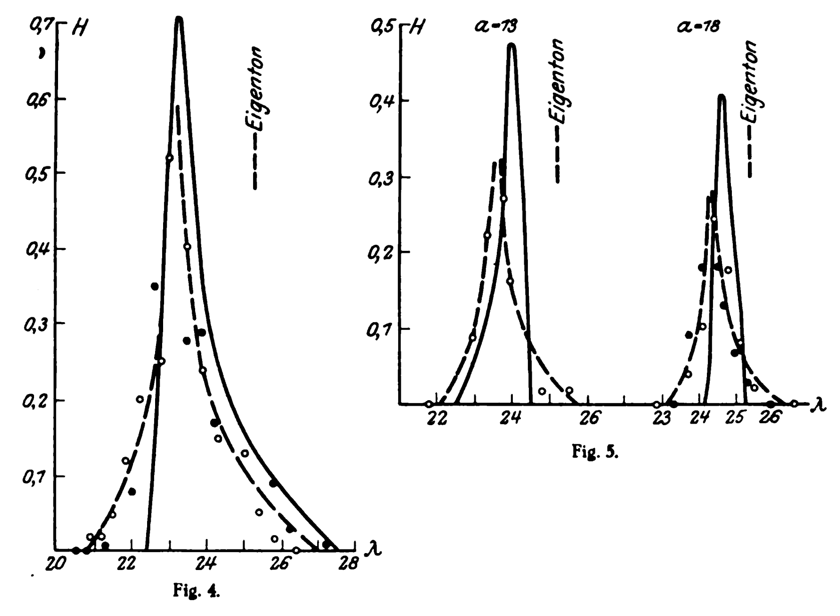


Fig. 4.

Fig. 5.

ausgeführt. In der Fig. 4 bedeutet die kontinuierliche Linie die theoretische Kurve für diesen Fall, wobei auf der Ordinatenachse die Werte des Koeffizienten der „Absorption“ (H) aufgetragen sind.

Die Resultate der Messungen der Größe H, welche durch den Ausdruck $J = J_0 e^{-HL}$ gegeben ist (wobei L die Dicke der absorbierenden Schicht ist, addiert mit der Periode des Gitters), sind in derselben Fig. 4 angegeben und in der Tabelle 2 zusammengefaßt. In dieser Tabelle gibt die zweite Reihe die Versuchsergebnisse mit einem Gitter mit drei Schichten

bei $a = 13$ cm und die dritte Reihe die Versuchsergebnisse mit einem Gitter mit $a = 18$ cm.

Dieselben Resultate sind in der Fig. 5 graphisch dargestellt, wo die kontinuierliche Linie die theoretische Kurve angibt.

Tabelle 2.

$a = 9$ cm				$a = 13$ cm		$a = 18$ cm			
1. Serie		2. Serie				1. Serie		2. Serie	
λ cm	H	λ cm	H	λ cm	H	λ cm	H	λ cm	H
20,9	0,02	20,5	0	21,8	0	22,9	0	23,3	0
21,2	0,02	20,7	0	23,0	0,09	23,7	0,04	23,7	0,09
21,5	0,05	21,3	0,01	23,3	0,22	24,1	0,10	24,1	0,18
21,8	0,12	22,0	0,08	23,8	0,27	24,4	0,24	24,5	0,18
22,2	0,20	22,6	0,35	24,0	0,16	24,8	0,17	24,7	0,13
22,8	0,25	23,5	0,28	24,8	0,02	25,1	0,08	24,9	0,07
23,0	0,52	23,9	0,29	25,6	0,02	25,5	0,02	25,3	0,03
23,5	0,40	24,2	0,17	26,1	0	26,5	0	25,9	0
23,9	0,24	25,8	0,09						
24,3	0,15	26,2	0,03						
25,0	0,13	27,2	0,01						
25,4	0,05								
25,8	0,015								
26,3	0								

Bei einigen Messungsserien wurde das Thermoelement im Schallkreise durch einen Kristalldetektor ersetzt. Dadurch wird die Emp-

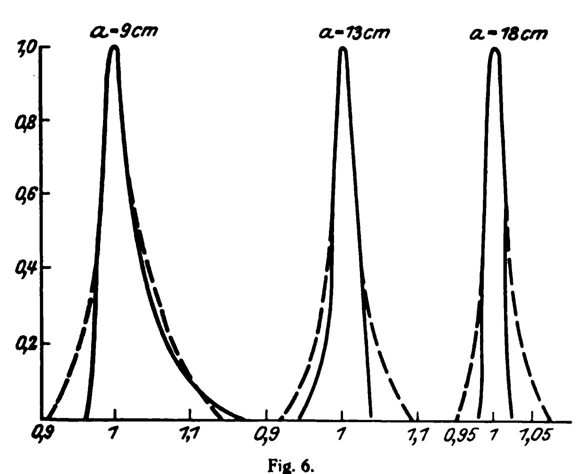


Fig. 6.

findlichkeit der ganzen Apparatur erhöht, jedoch wird die Beobachtungszeit sehr bedeutend verlängert, da fortwährend die Konstanz der Empfindlichkeit des Detektors kontrolliert werden muß.

Um die Schärfe der Kurven vergleichen zu können, sind in der Fig. 6 die berechneten (ausgezogene Linie) und die beobachteten (punktiert) Kurven in gleichem Maßstabe gegeben.

E. Zusammenfassung. In solcher Weise gelang es, experimentell nur die Existenz der Gebiete der „Absorption“, welche vom Eigenton des Resonators und der Periode des Gitters abhängen, nachzuweisen. Die Lage dieser Gebiete ist in der Richtung der kurzen Wellen bezüglich des Eigentones des Resonators verschoben, wie es die Theorie voraussagt. Bei der Vergrößerung der Periode des Gitters ist eine Verschiebung des Maximums der „Absorption“ nach der Richtung der größeren Wellenlängen zu beobachten, und das „Absorptionsband“ wird schmaler, was mit der Theorie im Einklang steht. Die beobachteten Maxima sind etwas nach den kleineren Wellenlängen relativ zu den berechneten verschoben und sind beträchtlich niedriger als die letzteren. Diese Diskrepanz zwischen der Theorie und dem Experiment kann durch die Überlagerung der Wirkung der seitlichen Beugungswellen auf den zu messenden Effekt erklärt werden. Eine bedeutende Wirkung derselben wurde durch Kontrollversuche bestätigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Herrn Akad.-Prof. Dr. P. Lasareff für die Anregung und Leitung dieser Arbeit, dem Herrn Prof. Dr. N. Kasterin für seine wertvollen Ratschläge und dem Herrn Prof. W. Pavlov für die freundliche Überlassung der Projektoren meinen besten Dank auszusprechen.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik, 1923.

Nachtrag zu zwei Arbeiten von E. Perucca und A. Antinori[1]).

Von Eligio Perucca in Turin.

(Eingegangen am 8. Juli 1926.)

Einige in den Physikalischen Berichten[2]) erschienenen Bemerkungen und die Arbeit von J. Wasik[3]) veranlassen mich, jenen Arbeiten[1]) diesen kurzen Nachtrag folgen zu lassen.

A. Über die Arbeit von E. Perucca.

1. Die in dieser Arbeit beschriebenen Erscheinungen zeigen einen neuen Weg, ein Elektroskop bis ungefähr 500 Volt zu laden.

Ich habe diese Erscheinungen zunächst auf Reibungselektrizität zwischen festen Körpern und Gasen zurückgeführt; indessen beabsichtige ich zur völligen Klärung der Verhältnisse noch weitere Untersuchungen anzustellen, im Hinblick auf welche ich bereits selbst einige Vorbehalte gemacht habe[4]). Aber auch die Einwände des Herrn Güntherschultze widerlegen nicht die Hypothese, daß es sich um Reibungselektrizität handelt.

2. Die wahren Kontakt-Potentialdifferenzen überschreiten wahrscheinlich 1 oder 2 Volt nicht, und die Erhöhung der Spannung erlangt man bei den reibungselektrischen Erscheinungen durch die Trennung der zwei entgegengesetzten Ladungen, welche die ursprüngliche Doppelschicht bilden.

Diese Trennung der Ladungen ist nur dann notwendigerweise von einer Abnahme der Kapazität des Systems begleitet, wenn beide Körper, welche die zwei entgegengesetzten elektrischen Schichten tragen, Leiter sind.

Wenn wenigstens einer der beiden Körper, wie bei meinen Versuchen, Nichtleiter ist, kann die Trennung der Ladungen und die Erhöhung der Spannung ohne irgend eine Veränderung der Kapazität geschehen. Z. B. elektrisiert sich ein Quecksilbertropfen stark, wenn er

[1]) E. Perucca, ZS. f. Phys. **34**, 120, 1925; A. Antinori, ebenda **34**, 705, 1925.

[2]) Phys. Ber. **7**, 369, 371, 1926.

[3]) ZS. f. Phys. **35**, 720, 1926.

[4]) l. c., S. 130.

in die Mitte einer gereinigten und getrockneten breiten Glasplatte gebracht und dann verschoben wird. Auf diese Weise kann der Quecksilbertropfen eine Spannung höher als 1000 Volt erzeugen. Doch hat das System keine bemerkenswerte Änderung der Kapazität erlitten. — Die hohen in meinen Versuchen erlangten Spannungswerte sind kein Einwand gegen ihren reibungselektrischen Ursprung.

3. Ist es möglich, die Ursache der wahrgenommenen Elektrisierung in den störenden Wirkungen von Quecksilbertropfen zu finden?

Nach meinen Erfahrungen ist der Übergang flüssiger Quecksilberteilchen von *T* gegen *C*[1]) auszuschließen. Es scheint mir also nur übrig zu bleiben, den Einfluß der Quecksilbertropfen, die sich auf dem Kollektor *C* bilden und nach und nach gegen *P* zurückfallen, zu untersuchen. In der Tat erklärt sich dann eine Ladung auf dem Kollektor *C* durch den Voltaeffekt zwischen Fe und Hg; bei der Entfernung von *C* würde ein Quecksilbertröpfchen eine Trennung von entgegengesetzten Ladungen durch eine Erscheinung erzeugen, welche derjenigen des den Voltaeffekt beweisenden veränderlichen Kondensators entspricht.

Bei einem gewissen Wert des Voltaeffekts hängt der höchste Wert, auf den die Spannung des Kollektors gebracht werden kann, von der Gestalt des Feldes und von der Größe der vom Kollektor herabfallenden Tropfen ab. In meinem Falle überstieg diese Größe 1 bis 1,5 mm. Da ich die betreffenden schwierigen Berechnungen nicht ausgeführt habe, werde ich mich darauf beschränken, zu bemerken, daß man während der Beobachtung oft dann den Potentialabfall (d. h. den Ladungsverlust des Kollektors *C*) an dem Elektrometer erkennen konnte, wenn ein Quecksilbertropfen herabfiel.

Übrigens hoffe ich, die Versuche mit einer Anordnung, in welcher die Quecksilberkondensation am Kollektor vermieden wird, wiederholen zu können.

4. Aus meinen Versuchen würde man entnehmen, daß die Quecksilberdampf-Zündspannung bei den Verhältnissen meines Apparates höher als 500 Volt sein würde. In der Tat zeigte das vom Elektrometer während meiner Versuche asymptotisch erlangte Grenzpotential die Kennzeichen einer Zündspannung nicht.

Ich selbst war erstaunt, in dem Quecksilberdampf von nicht sehr niedrigem Druck Ladungen bis 500 Volt zu beobachten. Tatsächlich sind die Quecksilberionisationspotentiale bedeutend niedriger, aber die

---

[1]) l. c., S. 121, Fig. 1.

Umstände meiner Versuche sind von jenen, welche zur Bestimmung der Ionisationspotentiale dienen, ganz verschieden.

Ich selbst fürchtete, daß es unmöglich sein würde, bei Quecksilberdampf eine gute Isolierung des Kollektors C zu erhalten. Deshalb führte ich vorläufige Versuche aus mit dem Zweck, die Zerstreuung der Kollektorladung während der Quecksilberverdampfung zu bestimmen. Die Beobachtung der Abhängigkeit der Zerstreuung der Kollektorladung vom Ladungszeichen und endlich die erlangte Aufladung des im Anfang ungeladenen Kollektors haben mich zu den in jener Arbeit veröffentlichten Schlußfolgerungen gebracht.

Die Tatsache einer wahrscheinlichen Zündspannung höher als 500 Volt ist zweifellos merkwürdig, aber ich sehe nicht, wie sie über den Ursprung des neuen Elektrisierungsmittels Aufschluß geben kann.

B. Über die Arbeit von A. Antinori.

1. War die Starrheit des Halters $SQGB$[1]) genügend?

Die Prüfung wurde durch direkte Beobachtung der Newtonschen Ringe in L vorgenommen, wenn TM auf S lag und eine bedeutende Kraft gegen die Höhe mit geeigneten Zangen am oberen Teil von S angesetzt wurde. In der Arbeit von Antinori wurde diese Prüfung nicht erwähnt, da die Entfernung SM konstant zu halten das grundlegende Problem war, und so viel Sorge auf die Richtigkeit der Lage von M verwandt worden war, so daß die Erwähnung der Prüfung überflüssig erschien.

Die Furcht, daß gelegentliche Ursachen auf die Lage der oberen Fläche von S Einfluß haben könnten, war so groß, daß der Verfasser selbst einen eventuellen Einfluß der Elektrostriktion durch das elektrische Restfeld in dem Halbleiter S berücksichtigte.

Übrigens, wenn die Entfernung zwischen M und S nicht konstant geblieben wäre, würde sie bei dem Zunehmen des Potentialunterschieds V abnehmen. Das würde den Mißklang zwischen den Ergebnissen von Rottgart und jenen von Wasik und Antinori größer machen.

2. Geflissentlich wurde keine Hypothese über den Ursprung des Johnsen-Rahbek-Effekts gemacht, da man eine begründete Hypothese nur aus einem Zusammenhang von experimentellen Ergebnissen ableiten darf, die noch jetzt fehlen.

---

[1]) l. c., S. 710, Fig. 4. In dieser Arbeit ist ε der reziproke Wert der Dielektrizitätskonstanten, was in Anbetracht der üblichen Bedeutung des Symbols ε nicht zu empfehlen ist.

3. Tatsächlich war uns die Arbeit von Herrn Wasik[1]) nicht bekannt. Die Ergebnisse von Herrn Antinori bestätigen die früheren von Herrn Wasik.

Aber die Herren Rottgart und Wasik messen die Anziehungskraft, indem sie die Trennung zwischen Metall und Halbleiter erzeugen; Herr Wasik bemerkt[2]), daß die Entfernung zwischen diesen beiden Körpern im Augenblick der Trennung bei irgend einer Spannung V konstant ist. Diese Tatsache trifft nur zu, wenn man besondere Gesetze über die Adhäsion und über die elektrostatische Anziehung als Funktion der Entfernung zwischen Metall und Halbleiter annimmt.

Übrigens ist es nach der Trennung dieser Körper schwierig, die Rückkehr der zwei Flächen in dieselbe gegenseitige Lage zu garantieren. Deshalb scheint es mir, daß die Versuche von Antinori besonders geeignet sind, die Kurven $F = F(V)$ zu erhalten.

4. Die Schlußfolgerung von Herrn Antinori, daß die Thomsonsche Formel den experimentellen Ergebnissen nicht entspricht, ist dem Schluß des Herrn Wasik gleichwertig, daß die Thomsonsche Formel genügend ist, wenn eine weitere Hypothese über den Wert der Dielektrizitätskonstanten der zwischen Metall und Halbleiter befindlichen Schicht gemacht wird.

Torino, Laboratorio di Fisica Sperimentale R. Scuola di Ingegneria, 5. Juli 1926.

---

[1]) ZS. f. techn. Phys. **5**, 29, 1924.
[2]) ZS. f. Phys. **35**, 720, 1926.

Erwiderung auf die vorstehende Mitteilung von Herrn E. Perucca.

Von **A. Güntherschulze** in Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. August 1926.)

1. Zur Arbeit von E. Perucca. Gegen die Elektrisierung von Gasen durch „Reibung" an festen Körpern möchte ich folgenden schwerwiegenden Einwand vorbringen: Befindet sich ein Gas von gewöhnlicher Temperatur mit einem festen Körper in Berührung, so prallen die Gasmoleküle auf die Oberfläche des festen Körpers mit ungeordneten Geschwindigkeiten auf, deren Mittel zwischen 1840 m/sec bei Wasserstoff und 184 m/sec bei Quecksilber liegen. Läßt man jetzt die Gasmasse als Ganzes an der festen Oberfläche entlangströmen, so lagert sich über diese großen ungerichteten Bewegungen der Gasmoleküle noch eine geringfügige parallel zur Wand verlaufende Komponente. Da nun eine eventuelle Elektrisierung nur beim Aufprall der Moleküle auf die feste Oberfläche vor sich gehen kann, ist in keiner Weise einzusehen, weshalb sie sich nicht in einem ruhenden Gase ebenso gut ausbilden sollte wie in einem strömenden. Ebensowenig ist zu verstehen, woher die Kräfte kommen, die es einem bei der Berührung der festen Oberfläche aus einem neutralen Molekül entstandenen Ion ermöglichen, beim Verlassen der Oberfläche gegen Potentiale bis zu 500 V anzulaufen.

Diese Schwierigkeiten verschwinden vollständig, sobald angenommen wird, daß der Gasstrahl mikroskopische oder submikroskopische flüssige oder feste Teilchen enthält. Es scheint mir deshalb der Schluß naheliegen, daß sich bei den interessanten Versuchen von E. Perucca derartige kleine Quecksilbertröpfchen im Quecksilberdampfstrahl viel leichter bilden als Perucca annimmt.

2. Zur Arbeit von A. Antinori. Herr Perucca geht nicht auf meinen zweiten Einwand ein, daß auch eine Änderung des mittleren Abstandes durch elastische Deformation der Plattenoberflächen infolge der Anziehungskräfte möglich ist. Bekanntlich berühren sich zwei aufeinander liegende Platten nur an wenigen Punkten, an allen anderen Stellen haben sie einen mehr oder weniger großen wechselnden Abstand von-

einander, wie in Fig. 1 schematisch und stark übertrieben dargestellt ist. Wird nun an die Platten Spannung gelegt, so treten bei *B* sehr große, bei *C* geringere Anziehungskräfte auf. Der Betrag dieser Kräfte sei durch die Angabe illustriert, daß sie bei 100 V Potentialdifferenz und 0,1 μ Abstand einem Drucke von 44 Atm. entsprechen. Diese Kräfte werden von den Auflagestellen *A* aufgenommen und führen zu einer weitgehenden

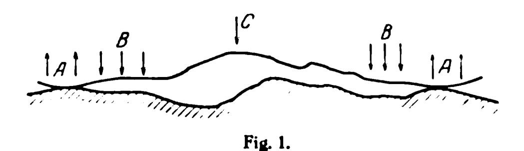


Fig. 1.

Änderung der Oberflächengestalt der Platte. Diese Änderung wird durch Einstellen auf gleichen mittleren Abstand mit Hilfe der Interferenzringe durchaus nicht beseitigt. Infolgedessen können die bei verschiedenen Spannungen und gleicher Lage der Interferenzringe angestellten Messungen nicht miteinander verglichen werden, da zu ihnen ganz verschiedene Oberflächenkonfigurationen der Platten und infolgedessen ganz verschieden zusammengesetzte Anziehungskräfte gehören.

Zur Subelektronfrage; zugleich Bemerkung zu der Arbeit von Herrn F. Durau.

Von **Erich Regener** in Stuttgart.

(Eingegangen am 12. August 1926.)

Die Übertragbarkeit der Absorptionsmessungen von Herrn Durau auf die zu Ladungsmessungen benutzten kleinen Teilchen wird bestritten, weil bei diesen die größtmögliche Beladung der Teilchen mit Gas vorliegt, bei jenen Messungen aber die kleinstmögliche reine Adsorption untersucht wurde. Auf Grund neuer Versuche von Herrn Sanzenbacher wird die Erklärungsmöglichkeit der scheinbaren Ladungsunterschreitungen diskutiert und festgestellt, daß der störende Effekt jedenfalls von der Oberfläche der Teilchen ausgeht.

Vor kurzem hat Herr F. Durau in dieser Zeitschrift[1]) Messungen veröffentlicht, nach welchen die Schichten von Gasen, die an Glas- und Silberpulvern adsorbiert werden, noch nicht eine einzige Lage von dicht aneinander gepackten Molekülen, sondern nur einen Bruchteil davon ausmachen. Die Messungen sind in der ausdrücklichen Absicht unternommen, die von mir vor einiger Zeit vorgeschlagene[2]), auch von Herrn Kaufmann schon früher[3]) ausgesprochene Arbeitshypothese zu prüfen, welche die bekannten Unterschreitungen des elektrischen Elementarwertes auf adsorbierte Gasschichten zurückzuführen sucht. Die Hypothese wird von Herrn Durau als nicht verträglich mit seinen Messungen bezeichnet.

Hierzu erlaube ich mir zu bemerken, daß ich die Messungen Herrn Duraus für nicht übertragbar auf die Ladungsmessungen an kleinen Teilchen halte. Denn die Durauschen Messungen sind an Glas- und Silberpulvern angestellt, die durch Erhitzen auf 600° C im Vakuum auf das sorgfältigste von Gasen befreit waren; nach diesem Evakuierungsprozeß wurde erst das zu adsorbierende Gas zugelassen. Solche Verhältnisse liegen aber bei den zu Ladungsmessungen benutzten kleinen Teilchen nicht vor; die Probeteilchen sind niemals etwa im Vakuum aus gasfreiem Material, sondern immer unter Bedingungen (durch mechanische oder elektrische Zerstäubung, durch Verdampfung in Gasen von relativ hohen Drucken usw.) erzeugt, bei denen nicht, wie bei Herrn Durau, die kleinstmögliche, sondern die größtmögliche Anreicherung und Beladung der Teilchen mit Gas stattfinden kann. Außerdem sind bei den

[1]) F. Durau, ZS. f. Phys. **37**, 419, 1926,

[2]) E. Regener, Berl. Ber. 1920, S. 632.

[3]) In einer Diskussionsbemerkung zu einem Vortrage von Herrn Ehrenhaft, Phys. ZS. **11**, 951, 1910.

Arbeiten, die im Verfolg meiner Hypothese entstanden sind[1]), weder Glas- noch Silberteilchen zur Messung herangezogen worden. Das letztere mag vielleicht weniger von Bedeutung sein, denn, wenn es sich wirklich um reine Adsorption handelt, mögen die Verhältnisse bei Silber ähnlich wie bei Gold oder Platin sein, doch sind überhaupt an festen Teilchen Messungen nur von Radel und Wolter angestellt worden; bereits M. König[2]) hat nur noch Beobachtungen an den flüssigen Quecksilberteilchen veröffentlicht. Denn nach den inzwischen erschienenen Arbeiten von Bär[3]) war bei festen Teilchen eine Dichteänderung infolge flockiger oder schwammiger Struktur wahrscheinlich gemacht worden, ein Effekt, der zum mindesten andere Störungsursachen überdecken kann. Die weiteren Versuche sind daher an flüssigen Teilchen angestellt worden, bei denen eine flockige Struktur nicht in Frage kommt.

Ich habe auch bereits in der Veröffentlichung von 1920[4]) darauf hingewiesen, daß die Zurückführung der Adsorptionsschicht auf reine Molekularkräfte, deren Wirkungsweite ja von der Größenordnung eines Molekulardurchmessers angenommen wird, Schwierigkeiten macht und als Stütze für die anzunehmende Adsorptionsschicht eine Reihe von älteren Beobachtungen angeführt, bei denen neben reiner Adsorption auch noch andere Kräfte chemischer oder halbchemischer Natur mitgewirkt haben mögen, Fälle, die man vielleicht als Adsorption in weiterem Sinne bezeichnen könnte. Auch habe ich meine Annahme ausdrücklich als eine ad hoc gemachte Arbeitshypothese bezeichnet, die lediglich der Wegweiser zu neuen Versuchen sein sollte, von denen dann vielleicht weitere Aufklärung zu erhoffen war. Jedenfalls hat die Vorstellung von der Gasschicht, in Verbindung mit der von mir vorgeschlagenen Arbeitsweise, die Ladungsmessungen über ein möglichst weites Intervall der Teilchengröße vorzunehmen, zu dem Resultat geführt, daß die Unterschreitungen bei um so größeren Teilchen vorkommen, je spezifisch schwerer die Teilchensubstanz[5]) ist. M. König[6]) konnte dann auch an Quecksilberteilchen den Einfluß des Gases auf die Unterschreitungen nachweisen. Den Einwänden, die Herr Wasser[7]) auf Grund seiner

---

[1]) E. Radel, ZS. f. Phys. **3**, 63, 1920; K. Wolter, ebenda **6**, 339, 1921; M. König, ebenda **11**, 253, 1922.

[2]) l. c. 1922.

[3]) R. Bär, Ann. d. Phys. **67**, 157, 1922; auch Naturw. **10**, 322, 344, 1922.

[4]) Berl. Ber. 1920, S. 638.

[5]) E. Radel, K. Wolter, l. c.

[6]) M. König, l. c.

[7]) E. Wasser, ZS. f. Phys. **27**, 226, 1924.

Messungen gegen die Resultate von König vorgebracht hat, vermag ich nicht zuzustimmen. Herr Wasser hat in die graphische Darstellung seiner Messungen in Kohlensäure (Fig. 2)[1]) die Kurve eingezeichnet, die Herr König für die von ihm gemessenen Ladungswerte als Funktion des Radius angegeben hat. In dem Gebiet der Teilchengröße, nämlich zwischen $r = 1{,}8$ bis $r = 2{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm Radius, wo bei Herrn König die Unterschreitungen stark einsetzen, fehlen bei Herrn Wasser überhaupt Messungen, während die übrigen Ladungswerte so liegen, daß man sie ohne Zwang für die Königsche Kurve interpretieren kann. Ferner vergleicht Herr Wasser Messungen Herrn Königs in Luft mit den seinigen in Stickstoff und argumentiert daraus gegen die Annahme einer Adsorptionsschicht. Auch dem kann ich nicht zustimmen, denn gerade bei Quecksilberteilchen kann sich Luft anders verhalten als der indifferente Stickstoff. Die Beobachtungen Herrn Wassers hingegen über den Photoeffekt an Quecksilbertröpfchen[2]) zeigen, daß in dem gleichen Gebiet, wo bei Ladungsmessungen die merkwürdigen Unterschreitungen der Elementarladung einsetzen, auch der Photoeffekt Unstimmigkeiten aufweist, indem von kleineren Teilchen bei Belichtung statt negativen positive Ladungen abgegeben werden. Erst oberhalb des Radius von $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm wird der Photoeffekt normal, d. h. es werden negative Ladungen von Quecksilberteilchen ausgesandt. Ja, auch ein Einfluß des Gases auf den Effekt wird konstatiert insofern, als bei kleineren Radien bei Kohlensäure die positiven Ladungsabgaben viel häufiger auftreten als in Luft, so daß auch von Herrn Wasser die Möglichkeit der Zurückführung auch dieses Effekts auf adsorbierte Gase zugegeben wird[3]).

Mit der Diskussion über die tatsächlich bestehenden Schwierigkeiten der Zurückführung einer Gasschicht von hinreichender Dicke auf rein molekulare Adsorptionskräfte habe ich so lange zurückgehalten, weil ich, wie oben erwähnt, selbst diese Schwierigkeiten anerkenne und von weiteren, auf Grund meiner provisorischen Hypothese angestellten Versuchen neues Material erhoffte. Solches haben jetzt die Beobachtungen von R. Sanzenbacher beigebracht, über die ich bereits im Märzheft der Naturwissenschaften kurz berichtet habe[4]). Diese Messungen zeigen, daß

---

[1]) E. Wasser, l. c., S. 230.
[2]) Derselbe, ZS. f. Phys. **27**, 203, 1924.
[3]) Derselbe, l. c. S. 214.
[4]) E. Regener, Naturwiss. **14**, 219, 1926. Die ausführliche Mitteilung Herrn Sanzenbachers siehe dieses Heft, S. 251.

17*

in Kohlensäure und Luft[1]) verdampfende Quecksilberteilchen als Ladung den normalen Elementarwert behalten, auch wenn sie beim Kleinerwerden in ein Gebiet kommen, wo sonst regelmäßig starke Unterschreitungen der Elementarladung auftreten. Bei Quecksilberteilchen, deren Oberfläche sich durch Verdampfung (oder auch durch Kondensieren) ständig erneuert, sind also alle Störungen der Ladungsmessungen, alle scheinbaren Subelektronen verschwunden, während durch geeignete Versuchsbedingungen nach Sanzenbacher auch anomal stabile Quecksilberteilchen erzeugt werden können, die, wenn sie genügend klein sind, starke Unterschreitungen zeigen. Es scheint also, als ob eine die Oberfläche des Teilchens umgebende Schutzschicht, welche das Verdampfen des Teilchens verhindert, auch die Ursache für die scheinbaren Unterschreitungen bei den Ladungsmessungen abgibt. Wie die Wirkungsweise dieser Schicht im einzelnen zu erklären ist, was auf adsorbierte Gase, was auf andere Effekte in der Oberflächen- oder in der Kapillarschicht, was etwa auf elektrische Doppelschichten[2]) zurückzuführen ist, möchte ich, bis weitere Versuche vorliegen, noch dahingestellt sein lassen. Die nachstehende Arbeit Herrn Sanzenbachers bringt bereits reichliches Material bei, ohne indessen zu einer restlosen Deutung der Erscheinungen zu führen. Als sichere Grundlage für eine Arbeitshypothese zur Erklärung der scheinbaren Unterschreitungen ergibt sich aber auch aus diesen Versuchen, daß der die Ladungsmessungen störende Effekt von der Oberfläche der Teilchen ausgeht.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

[1]) In Wasserstoff sind die Verhältnisse komplizierter. Siehe die Sanzenbachersche Mitteilung.

[2]) Dafür sprechen die erwähnten photoelektrischen Versuche Herrn Wassers

Ladungsmessungen an verdampfenden Nebelteilchen[1]).

Von **Richard Sanzenbacher** in Stuttgart.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1926.)

An Quecksilberteilchen in Luft und in Kohlensäure wird der normale Wert für das elektrische Elementarquantum gefunden, wenn die Teilchen eine ganz saubere Oberfläche haben. Die letztere wird durch Verdampfung oder Kondensation erhalten. An stabilen Teilchen dagegen, bei denen also der Verdampfungs- oder Kondensationsprozeß gestört ist, werden auch rechnungsmäßig Unterschreitungen der Elementarladung gefunden. Diese sind aber scheinbar, und zwar geht der die Ladungsmessungen störende Effekt von der Oberfläche aus.

§ 1. Einleitung und Vorwegnahme des Resultats. Um die Ursache zu finden, welche bei Ladungsmessungen an kleinen Probekörpern nach Herrn Ehrenhaft zu scheinbaren Unterschreitungen der elektrischen Elementarladung führt, kann man nach einem Vorschlag von E. Regener[2]) solche Messungen über ein möglichst großes Intervall der Teilchengröße vornehmen. Diese Arbeitsweise muß nämlich notwendigerweise den Übergang von den normalen Ladungswerten, wie sie nach Millikan und anderen Beobachtern an großen Teilchen allgemein gefunden werden, zu den Unterschreitungen der Elementarladung ergeben, die um so regelmäßiger bei allen Beobachtern auftreten, je kleinere und je spezifisch schwerere Teilchen zur Beobachtung benutzt werden. Aus der Lage des Teilchenradius, bei dem dieser Übergang stattfindet und seiner Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen sind dann Schlüsse auf die Natur der Störung der Ladungsmessungen zu erwarten. Bei den bisherigen unter diesem Gesichtspunkt angestellten Messungen[3]) konnten Schlüsse nur aus dem Verhalten vieler Teilchen verschiedener Größe gezogen werden, wobei natürlich die Unkenntnis darüber, wie weit die verschiedenen Teilchen auch wirklich gleich beschaffen sind, eine beträchtliche Unsicherheit hereinbringen mußte. Vorteilhafter erscheint es, Ladungsmessungen an einem und demselben Teilchen vorzunehmen, und dasselbe in den verschiedenen Gebieten der Teilchengröße dadurch zu beobachten,

[1]) Gekürzte Bearbeitung der Stuttgarter Dissertation.
[2]) E. Regener, Berl. Ber. 1920, S. 632.
[3]) E. Radel, ZS. f. Phys. **3**, 63, 1920 und Originalarbeit; K. Wolter, ebenda **6**, 339, 1921 und Originalarbeit; M. König, ebenda **11**, 253, 1922 und Dissertation Stuttgart 1922; auch E. Wasser, ebenda **27**, 203, 226, 1924.

daß es verdampft oder auch durch Kondensation seinen Radius vergrößert. Solche Messungen habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Regener vorgenommen, und zwar hauptsächlich an Quecksilberteilchen in Kohlensäure, Luft und Wasserstoff.

Es ergab sich das bemerkenswerte Resultat, daß bei Teilchen mit variabler Masse im allgemeinen keine Unterschreitungen auftreten, auch nicht in den Gebieten kleinster Radien, bei welchen nach früheren Messungen solche zu erwarten waren. Dagegen wurden bei sehr kleinen stabilen Teilchen scheinbare Unterschreitungen der Elementarladung gefunden. Da Teilchen, bei denen die Oberfläche sich durch Verdampfen oder Kondensation ständig erneuert, sicher eine reine Oberfläche haben, im Gegensatz zu den stabilen Teilchen, bei denen der Verdampfungsprozeß irgendwie gestört ist, so ist durch den Nachweis der normalen Ladung an den verdampfenden Teilchen auch der Nachweis erbracht, daß die Unterschreitungen an den anderen Teilchen nur scheinbar sind.

§ 2. Ergebnisse früherer Arbeiten. Teilchen mit veränderlicher Masse sind schon in früheren Untersuchungen beobachtet worden, besonders bei Verwendung von Quecksilber als Teilchensubstanz [1]). Meist wurde aber die Verdampfung nur als lästige Erscheinung betrachtet, welche gewöhnlich nicht weiter verfolgt wurde [2]). Nur Schidlof und seine Mitarbeiter, besonders Targonski, befaßten sich eingehender mit den Verdampfungserscheinungen, besonders auch an relativ kleinen Quecksilberpartikeln. Auch haben sie bereits die Hypothese einer schützenden Gasschicht aufgestellt, welche das Quecksilberteilchen umgeben und es am Verdampfen hindern soll. Die unten mitzuteilenden Versuche lassen eine ähnliche Deutung zu. Millikan und seine Mitarbeiter [3]) fanden, daß bei Quecksilbertröpfchen die Verdampfung allmählich aufhört. Auch sie schrieben dies dem Einfluß einer an der Oberfläche entstehenden Schutzschicht zu. Dérieux [3]) deutete seine Versuchsergebnisse dahin,

---

[1]) R. A. Millikan, Phil. Mag. **19**, 218, 1910; K. Przibram, Wien. Ber. **121** [2a], 949, 1912; A. Schidlof und A. Karpowicz, C. R. **158**, 1992, 1914; Phys. ZS. **16**, 42, 1915; Arch. sc. phys. et nat. **41**, 125, 1916; A. Targonski, Arch. sc. phys. et nat. **41**, 181, 269, 357, 1916; **43**, 295, **1917**; A. Schidlof, ebenda **43**, 217, 1917; **45**, 157, 1918; E. Radel, K. Wolter, M. König, l. c.: J. Mattauch, Wien. Ber. **129** [2a], 867, 1920; Derselbe, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925; R. Bär, Ann. d. Phys. (4) **67**, 196, 1922; N. Gudris und L. Kulikowa, ZS. f. Phys. **25**, 121, 1924; S. Taubes, Ann. d. Phys. (4) **76**, 629, 1925.

[2]) R. A. Millikan, Ann. d. Phys. (4) **50**, 729, 1916; K. Wolter, K. Przibram, l. c.

[3]) O. W. Silvey, Phys. Rev. **7**, 87, 106, 1916; Phys. ZS. **17**, 43, 1916; J. B. Dérieux, Phys. Rev. **11**, 203, 1918.

daß Öldämpfe die Verdampfung von Quecksilberteilchen mindestens begünstigen, wenn nicht gar verursachen. Nach den unten zu beschreibenden Versuchen scheint aber die Deutung Millikans den Tatsachen näher zu kommen.

An Teilchen aus flüssigem Ausgangsmaterial sind Massenänderungen auch aus thermodynamischen Überlegungen zu erwarten. Denn nach der Thomsonschen Formel ist:

$$dp = \frac{2T}{a} \cdot \frac{\sigma}{\varrho - \sigma}$$

(dp = Dampfdruckerhöhung, T = Oberflächenspannung, a = Radius, σ = Dichte des Dampfes, ϱ = Dichte der Flüssigkeit), d. h. die Dampfdruckerhöhung ist umgekehrt proportional dem Radius. An einem Quecksilberteilchen beträgt die Erhöhung bei:

$a =$	$5 \cdot 10^{-5}$ cm	1 Proz.
	$1 \cdot 10^{-5}$ „	5 „
	$0{,}5 \cdot 10^{-5}$ „	10 „

Theoretische Betrachtungen von Rie[1]) lassen erkennen, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit der Teilchen sehr groß sein muß, so daß innerhalb weniger Sekunden ein zur Beobachtung ausgewähltes Teilchen verdampft sein müßte[2]). Beobachtet man also stabile Teilchen in Gegenwart größerer oder kleinerer, so können dies keine Teilchen normaler Beschaffenheit sein. Nun sind erfahrungsgemäß jedenfalls größere Teilchen immer in der Beobachtungskammer, selbst wenn diese kurz vor einem Versuch gereinigt worden ist, weil es eben nicht möglich ist, nur ein einzelnes Teilchen zu erzeugen und zu beobachten. Ob jedoch die von früheren Versuchen stammenden Teilchen des in der Kammer befindlichen Niederschlages noch reine Oberflächen haben und daher auf die eventuelle Massenänderung des beobachteten Teilchens einen Einfluß ausüben können, erscheint mir auf Grund der unten mitzuteilenden Versuche fraglich.

§ 3. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe, wie sie schon von Radel und König[3]) benutzt und beschrieben worden ist.

---

[1]) E. Rie, Ann. d. Phys. **63**, 759, 1920.

[2]) Eine elektrische Ladung von 500 Elementarquanten kann selbst bei Quecksilberteilchen von $5 \cdot 10^{-6}$ cm Radius noch keinen merklichen Einfluß auf die Verdampfungsgeschwindigkeit ausüben, da die entsprechende Dampfdruckerniedrigung noch zu klein ist (siehe auch N. Gudris und L. Kulikowa, l. c.).

[3]) l. c.

Fig. 1 zeigt die Beobachtungskammer und das Gefäß[1]) zur Teilchenerzeugung, welches stets in unmittelbarer Nähe der Kammer angebracht war. Dies erwies sich, wie unten noch näher gezeigt werden wird, als notwendig, um stark verdampfende Teilchen zu erhalten. Denn die Teilchen mußten schnell von der Erzeugungsstelle zur Beobachtungskammer transportiert werden. Störungen infolge von Temperaturunterschieden sind aber trotzdem nicht aufgetreten, denn Kontrollmessungen zeigten, daß sich eventuelle Temperaturunterschiede in der aus massiven Messingklötzen bestehenden Kammer innerhalb weniger Sekunden ausglichen. Willkürliche Veränderungen der Stellung eines Teilchens im Gesichtsfeld, im folgenden kurz „Versetzen" genannt, konnten durch geeignetes Öffnen und Schließen der Hähne herbeigeführt werden. Die elektrische Schaltung war so eingerichtet, daß ein rasches, sicheres Arbeiten möglich war. Das Voltmeter gestattete, mit Hilfe eines Drehschalters sieben verschiedene Meßbereiche (Maximum 300 V, Minimum 1,5 V) rasch nacheinander einzuschalten. Die ganze Anordnung war so aufgebaut, daß vom Beobachtersitz aus alle notwendigen Handgriffe gemacht werden konnten. Das Auge brauchte also nie längere Zeit vom Beobachtungsmikroskop (Objektiv Zeiß a_3, Okular Leitz 3 bzw. Zeiß Mikrometer 4, Beleuchtungsobjektiv Leitz 2) entfernt zu werden.

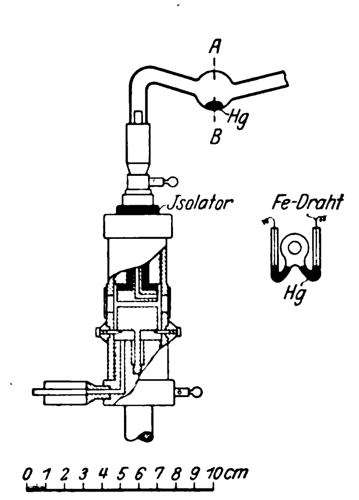


Fig. 1.
Beobachtungskammer aus Messing.
Schnitt *AB*
durch das zur elektrischen Zerstäubung benutzte Gefäß.

Die Herstellung der Gase erfolgte nach den in Moser, Reindarstellung der Gase, gegebenen Vorschriften: Kohlensäure wurde aus Marmor und Salzsäure, Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure in einem Kippschen Gasentwickler erzeugt. Die Trocknung erfolgte hauptsächlich durch Phosphorpentoxyd, das sich in drei hintereinander geschalteten großen Kolben befand. Die insbesondere bei Luft wichtige Beseitigung von Staubpartikeln erfolgte durch Glasseidepfropfen, welche so dicht ab-

[1]) Das Vorratsgefäß wurde vor der ersten Benutzung längere Zeit in Wasser ausgekocht. Gelegentlich wurde auch nur Wasserdampf durchgeleitet. Diese Maßnahme wurde von Zeit zu Zeit wiederholt, wenn nicht ein neues Gefäß hergestellt wurde.

schlossen, daß nur unter Anwendung von ziemlich starkem Überdruck ein schwacher Luftstrom durchstrich. Die einzelnen Teile der Apparatur waren gasdicht verblasen.

In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten[1]) erhielt ich bei Verdampfungserzeugung nur ungeladene Quecksilberteilchen, während in Wassernebeln (auch in Ölnebeln) stets geladene Teilchen waren (ohne Bevorzugung eines bestimmten Zustandes). Zur Ladung bzw. Umladung diente ein schwächeres Radium- und ein stärkeres Mesothorpräparat.

§ 4. **Die Auswertung der Beobachtungen.** Bei den meisten Partikeln wurden in der üblichen Weise die Fall- und Steigzeiten mit einer Stoppuhr (0,02 Sek.) gemessen.

Die Auswertung der Messungen erfolgte durch Anwendung des Stokesschen Gesetzes in der Cunningham-Millikanschen Form

$$R = \frac{6\pi\mu a v}{1 + A\cdot\frac{l}{a}}$$

(A = Cunninghamscher Faktor, μ = Koeffizient der inneren Reibung l = mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle) auf die Fall- und Steigversuche:

$$a = -\frac{Al}{2} + \sqrt{\left(\frac{Al}{2}\right)^2 + \frac{9\mu\cdot v_2}{2s\cdot g}}, \qquad e = \frac{4\pi}{3}\cdot a^3\cdot s\cdot g\cdot\frac{300\,d}{V}\cdot\frac{v_1 + v_2}{v_2}$$

(v_1 = Steiggeschwindigkeit, v_2 = Fallgeschwindigkeit, d = Plattenabstand, s = Dichte des Teilchens[2]), V = Potentialdifferenz der Kondensatorplatten). Für die mittlere freie Weglänge l wurden die Werte benutzt, welche sich aus der Formel[3])

$$l = \frac{32}{5\pi}\cdot\frac{\mu}{\varrho\,\bar{c}},$$ (ϱ = Dichte des Gases, $\bar{c}$ = mittlere molekulare Geschwindigkeit)

$$\mu = \mu_0\cdot\frac{1 + \frac{C}{273}}{1 + \frac{C}{T}}\cdot\sqrt{\frac{T}{273}}$$ (Sutherland) für CO_2 und H_2, $C_{CO_2} = 277 \qquad C_{H_2} = 82$

$$\mu = 0{,}0001809 + 0{,}00000049\,(20 - t^0)\ \mathrm{cm}^{-1}\,\mathrm{g}\,\mathrm{sec}^{-1}$$ (Millikan) für Luft

---

[1]) Z. B. I. Parankiewicz, Phys. ZS. **18**, 567, 1917 (Hg in Argon). E. Radel (l. c.) erhielt „in den meisten Fällen" ungeladene Quecksilberteilchen (in Luft); R. Fürth, Ann. d. Phys. **60**, 77, 1919, erhielt stets geladene Quecksilberteilchen (in Luft).

[2]) Bei den Berechnungen wurde durchweg der Auftrieb, den die Teilchen im umgebenden Gase erfahren, vernachlässigt.

[3]) J. P. Kuenen, Eigenschaften der Gase; Handb. d. allgemeinen Chemie III, Landolt-Börnstein, 5. Aufl.

ergeben. Bei allen Versuchen in Kohlensäure und Wasserstoff wurde für A der Wert 0,815 benutzt, während in Luft die Werte zur Verwendung kamen, welche sich aus der von mir empirisch bestimmten Formel [1])

$$A = 1{,}00 + 0{,}45 \, . \, e^{-0{,}34 \cdot \frac{a}{l}}$$

ergeben.

Bei sehr stark verdampfenden Teilchen (in Wasserstoff) wurden rasch nacheinander Schwebespannungen bestimmt. Bei konstant gehaltener Ladung ist die Anzahl Volt proportional der Masse bzw. der dritten Potenz des Halbmessers des schwebenden Teilchens:

$$\frac{4\pi}{3} a^3 \cdot s \cdot g = e \cdot \frac{V}{300\, d}, \quad a = U \, . \, V^{1/3}.$$

Der Proportionalitätsfaktor U ließ sich meist mit ziemlicher Genauigkeit dadurch erhalten, daß gegen Schluß der Messung hier und da eine Fallzeit bestimmt wurde, wenn nicht überhaupt zuletzt, wie gewöhnlich, Fall- und Steigzeiten gemessen wurden.

§ 5. Versuche mit Quecksilbertröpfchen in Kohlensäure. In Kohlensäure gelang es zuerst, verdampfende Quecksilbertröpfchen zu beobachten. Wurde zu Beginn einer Versuchsreihe der Quecksilbervorrat oder der daneben sich bildende Niederschlag schwach erhitzt, so erhielt ich dichte Nebel, deren einzelne Teilchen sich durch langsames Fallen und mehr oder weniger starke Brownsche Bewegung auszeichneten. Die Messungen an diesen sehr kleinen stabilen Teilchen führten auf Unterschreitungen, welche in ähnlicher Weise wie bei König und Wasser [2]) vom Radius abhängig waren. Fig. 2 gibt als Beispiel die Messungen an drei solcher Teilchen wieder.

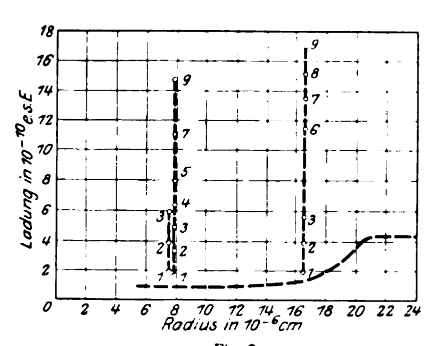


Fig. 2.
Quecksilberteilchen in trockener Kohlensäure.

Unterschreitungen. Die gestrichelte Kurve entspricht den von König erhaltenen Ladungswerten.

Gelegentlich wurden aber auch kleine Teilchen beobachtet, deren Ladungswerte mit einem nahe dem Millikanschen e-Werte liegenden Elementarquant wohl vereinbar waren. Es zeigte sich jedoch, daß solche annähernd

---

[1]) Siehe unten S. 263.

[2]) l. c.

normale e-Werte nur bei solchen Teilchen gemessen wurden, welche allmählich verdampften. Dadurch wurde das Augenmerk auf die Untersuchung gerade der verdampfenden Teilchen gelenkt.

Die weitere Untersuchung ergab, daß durch stärkere Erhitzung das Entstehen stark verdampfender Teilchen begünstigt wurde. Wurde nämlich der Quecksilbervorrat kräftiger erhitzt, so erschien im Gesichtsfeld eine ziemlich lichte Wolke von rasch fallenden Teilchen, welche mehr oder weniger starke Verdampfung zeigten. Da die Massenänderung regelmäßig am Anfang am stärksten war und dann asymptotisch aufhörte[1] — in Übereinstimmung mit Gudris und Kulikowa[2]) konnte ich feststellen, daß hierbei weniger der Radius als das Alter der Teilchen eine Rolle spielt —, so wurde mit der Beobachtung möglichst bald nach der Erzeugung der Nebel begonnen. Verdampfende Teilchen werden während des Versuchs immer lichtschwächer, daneben setzt in zunehmendem Grade Brownsche Bewegung ein, anscheinend in besonderem Maße in der Nähe von etwa $a = 2 . 10^{-5}$ cm. Das Ende eines Versuchs wird meist dadurch herbeigeführt, daß nach einer Aufnotierung das Teilchen nicht mehr zu sehen ist. Manchmal gerät es auch während der Beobachtung außer Sicht. Während eines Versuches selbst ist eine Unterscheidung zwischen stabilen und verdampfenden Teilchen z. B. dadurch möglich, daß bei gleicher Lichtstärke die verdampfenden Tröpfchen rascher fallen und bei gleicher Fallgeschwindigkeit wesentlich stärkere Brownsche Bewegung als die stabilen Partikeln haben.

Ein Einfluß des besonderen Reinheitsgrades des verwendeten Quecksilbers auf die Verdampfung konnte nicht festgestellt werden. Wurde nach Ehrenhafts[3]) Vorgang dem Quecksilber 1 Prom. Blei beigefügt, so wurden stets dichte Nebel erhalten, die aber immer noch schwach verdampfende Teilchen enthielten. Die Verdampfung der Teilchen wurde durch die elektrische Ladung, durch die Beleuchtung oder durch Versetzen mit nachströmender Kohlensäure nicht beeinflußt. Starke Verdampfung konnte auch beobachtet werden, wenn unmittelbar vorher Wassernebel (in einem seitlich angebrachten Gefäß erzeugt) durch die Beobachtungskammer gezogen wurden. Feuchtigkeit ist also ohne wesentlichen Einfluß auf die Erscheinung[4]).

---

[1]) Wenigstens in Kohlensäure.

[2]) l. c.

[3]) F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **63**, 773, 1920.

[4]) Fräulein Taubes (l. c.) erwähnt, daß durch Feuchtigkeit das Wachsen ihrer Teilchen begünstigt worden sei.

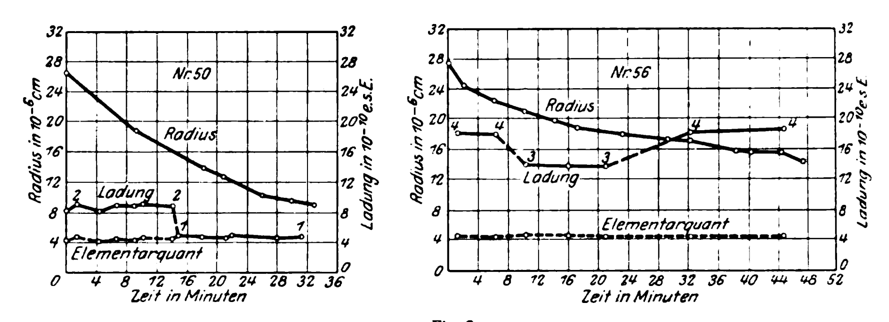


Fig. 3.
Verdampfende Quecksilbertröpfchen in trockener Kohlensäure.

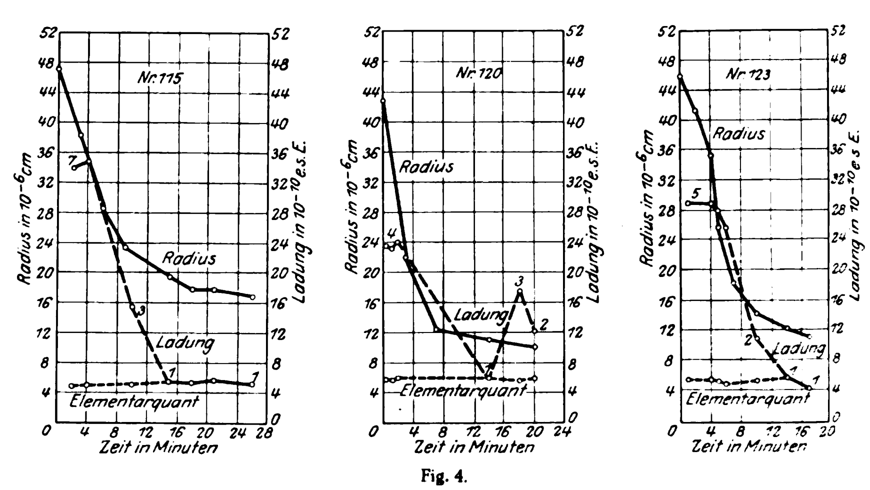


Fig. 4.
Verdampfende Quecksilbertröpfchen in feuchter Kohlensäure.

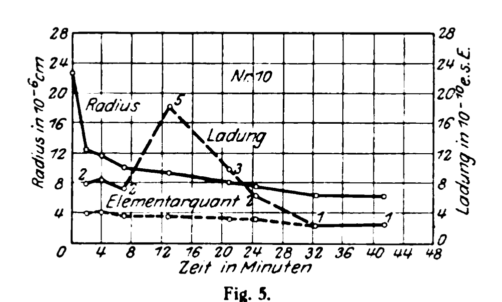


Fig. 5.
Quecksilbertröpfchen in trockener Kohlensäure.
Abnahme des Elementarquantwertes mit dem Radius.

Die Ladungen der verdampfenden Teilchen ergaben sich **unabhängig vom Radius** als Vielfache eines in der Nähe des **Millikanschen** e-Wertes liegenden Elementarquants. Diese Aussage ist gestützt auf die Beobachtungsergebnisse von etwa 55 Teilchen in trockener Kohlensäure und 40 Teilchen in mehr oder weniger feuchtem Gase. Als Beispiele sind in Fig. 3 zwei Teilchen in trockener Kohlensäure und in Fig. 4 drei Teilchen in feuchter Kohlensäure mit ihren Radien und Ladungswerten als Funktion der Zeit dargestellt [1]). Nur in einem einzigen Falle ergab sich eine allmähliche Abnahme des Elementarquants auf etwa $2{,}6 \cdot 10^{-10}$ el.-st. E. Fig. 5 zeigt in graphischer Darstellung das Verhalten dieses Teilchens (Nr. 10). Ein Vergleich mit den Beobachtungsergebnissen an stabilen Teilchen zeigt jedoch, daß für diese Teilchengröße wesentlich stärkere Unterschreitungen zu erwarten wären, wenn das Teilchen am Schluß in dem den stabilen Teilchen eigentümlichen Zustand angelangt gewesen wäre.

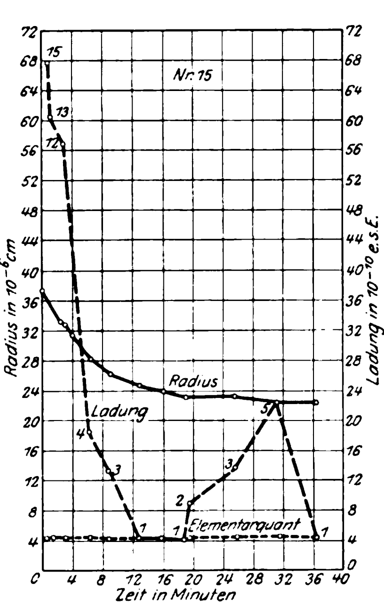


Fig. 6.
Verdampfendes Quecksilbertröpfchen in trockener Kohlensäure, erzeugt durch elektrische Zerstäubung.

Wie bereits erwähnt, wurden die Berechnungen von Anfang an mit $A = 0{,}815$ durchgeführt. Bei dieser Wahl von A ergaben sich an allen Teilchen, welche überhaupt auf normale e-Werte führten [2]), Ladungen, die mit einem in der Nähe des **Millikan**schen Wertes liegenden Elementarquant gut vereinbar sind. Hier genügte also, wie bei früheren Arbeiten, die Wahl $A = 0{,}815 =$ const, obgleich die neueren Arbeiten [3]) eine leichte Variabilität von A mit l/a angezeigt erscheinen ließen.

---

[1]) Die in der Dissertation enthaltenen umfangreichen Tabellen mußten wegen Platzersparnis fortgelassen werden. Lediglich als Beispiele sind Tabelle 1 auf S. 262 für das Quecksilberteilchen Nr. 38 in Luft, Tabelle 2 auf S. 272 für das Quecksilberteilchen Nr. 89 in Wasserstoff angeführt.

[2]) Nach den Messungen von K. **Wolter** (l. c.) kann die **Cunningham**sche Korrektur für das Auftreten von Subelektronen nicht verantwortlich gemacht werden.

[3]) Z. B. J. **Mattauch**, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925; R. A. **Millikan**, Phys. Rev. **15**, 544, 1920; **22**, 1, 1923.

Im Gegensatz zu allen früheren Beobachtern [1]) konnte ich feststellen, daß auch bei elektrischer Zerstäubung verdampfende Quecksilbertröpfchen entstehen, allerdings anscheinend nur in äußerst geringer Anzahl. Diese Partikeln [2]) haben, wie die massenhaft erscheinenden stabilen Tei chen von der Erzeugung her eine elektrische Ladung. An den verdampfenden Tröpfchen ergaben sich unabhängig vom Radius normale *e*-Werte. Das Teilchen Nr. 15 ist in Fig. 6 als Beispiel dargestellt. Die Entstehung der verdampfenden Teilchen ist anscheinend vollständig unabhängig vom

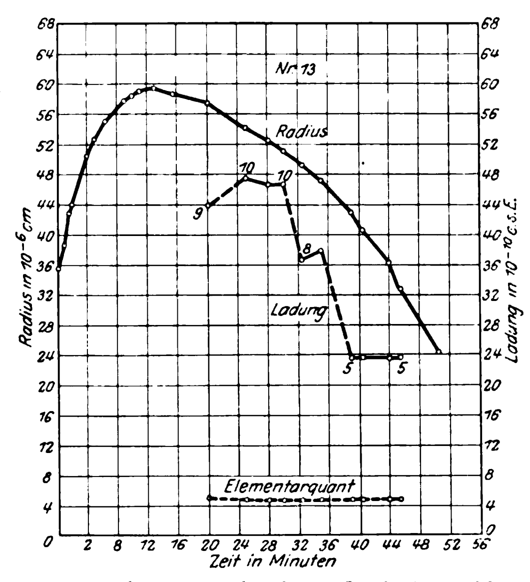


Fig. 7. Erst wachsendes, dann verdampfendes Quecksilbertröpfchen in Luft.

Zustand des Zerstäubergefäßes in Fig. 1, S. 254, dargestellt, während bei den stabilen Teilchen die Unterschreitungen des Elementarquants um so stärker wurden, je länger der Zerstäuber in Benutzung war.

§ 6. Versuche mit Quecksilbertröpfchen in Luft. Es gelang an etwa 40 Tröpfchen, welche durch Erhitzen eines Quecksilbervorrats erzeugt waren, Wachsen, Verdampfen oder beide Erscheinungen nacheinander an demselben Teilchen zu beobachten. Als Beispiele dafür sind in den Figuren 7 und 8 drei Teilchen graphisch wiedergegeben, für das Teilchen Nr. 38 in Tabelle 1 auch das Beobachtungsprotokoll. Wachstum war (wie in Wasserstoff) bei größeren Teilchen häufiger zu beobachten

[1]) Z. B. F. Ehrenhaft und seine Mitarbeiter, A. Schidlof und A. Targonski, Phys. ZS. **16**, 372, 1915.

[2]) Es wurden nur Messungen in Kohlensäure angestellt.

als bei kleineren. Dies ist ja auch nach der Thomsonschen Formel zu erwarten, da die größeren Teilchen die kleineren aufzehren. Die Brownsche Bewegung setzte an verdampfenden Teilchen im allgemeinen bei etwa

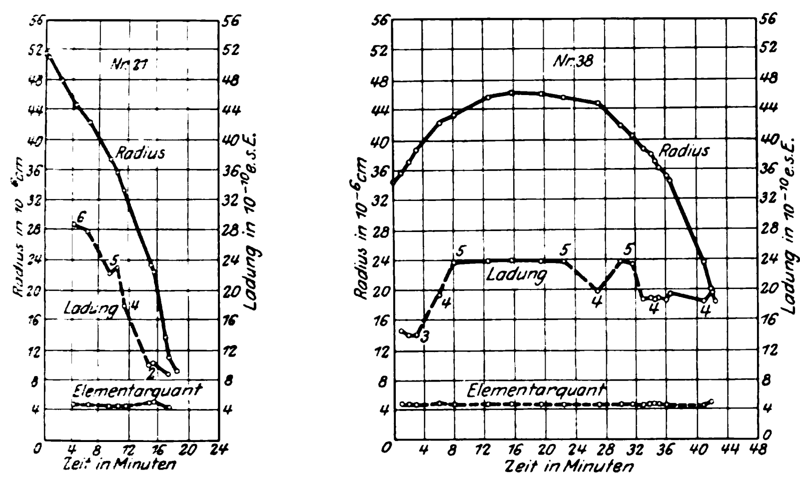


Fig. 8. Wachsende und verdampfende Quecksilbertröpfchen in Luft.

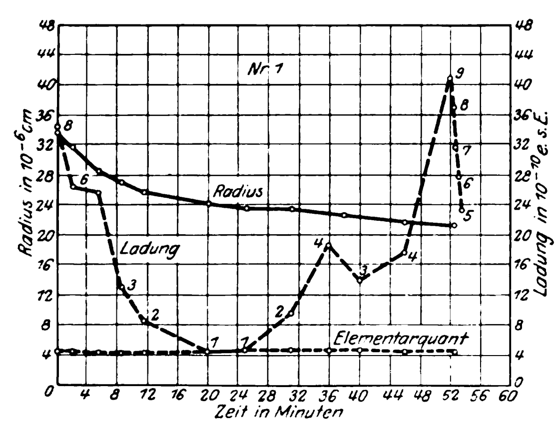


Fig. 9. Quecksilbertröpfchen in Luft, bei dem die Verdampfung asymptotisch aufhört.

$a = 2 \cdot 10^{-5}$ cm stark ein. Asymptotisches Aufhören der Verdampfung wurde in Luft nur selten beobachtet; als Beispiel dafür ist das Teilchen Nr. 1 in Fig. 9 angeführt.

Die Berechnungen wurden zunächst mit $A = 0{,}815 = \text{const}$ probeweise durchgeführt. Es ergab sich aber sofort, daß dabei die Werte für das Elementarquant meist etwas zu hoch ausfallen und namentlich auch

Tabelle 1. Erst wachsendes, später verdampfendes Quecksilbertröpfchen (Nr. 38, Fig. 8) in Luft.

22. 7. 1925, Nr. 3. Herstellung: Vorrat viermal mäßig erhitzt. Fallstrecke 1,475 mm. Plattenabstand: 3,253 mm. 26° C. $l = 6{,}95 \cdot 10^{-6}$ cm. t_2 = Fallzeit, t_1 = Steigzeit.

Die Zeitangaben beziehen sich auf den Anfang der zugehörigen Fallzeiten.

Diejenigen Fall- bzw. Steigzeiten, welche zu Berechnungen verwendet wurden, sind mit Klammern versehen oder fett gedruckt, je nachdem das Mittel aus mehreren Werten oder eine einzige Angabe benutzt wurde.

B = Brownsche Bewegung.

Zeit	t_2	t_1	Volt	A	$a \cdot 10^6$	$e \cdot 10^{10}$	n
$3^h\,55^m\,20^s$	**6,40**		220	1,08	34,31		
55 48	{ 6,20	**18,96**	pos.	1,08	35,41	14,46	3
56 50	5,88 }	**48,00**	220				
58 10	{ 5,34	**20,80**	280	1,07	36,01	13,87	
59 18	5,00 }	38,04	280	1,07	38,59	13,92	3
		Umladung: negativ.					
4 01 32	**4,40**	{ 12,48 14,24 }	280	1,06	42,14	19,30	4
		Umladung: negativ.					
02 50	{ 4,38	**23,12**	220	1,05	43,14	23,45	5
03 56	4,06 }	31,82					
05 00	4,02	49,74	220				
06 14	3,94	15,88	260				
07 07	{ 3,90	{ 17,46					
07 53	3,84	18,58 }		1,05	45,45	23,79	5
08 40	3,74 }	20,96					
09 23	3,84	21,52	260				
10 11	{ 3,80	{ 22,66					
10 58	3,68	24,78 }		1,05	46,17	23,80	5
12 00	3,68 }	25,40					
12 50	(3,42)	24,84					
13 38	3,74	24,32					
14 28	{ 3,60	{ 23,34					
15 14	3,78	23,42 }		1,05	46,04	23,66	5
16 08	3,84 }	20,76					
17 04	{ 3,78	{ 19,06					
17 48	3,86	19,16 }		1,05	45,52	23,66	5
18 37	3,82 }	17,42	260				
19 22	3,94						
		Freiwillige Umladung: negativ.					
		52,84	277,8				
		37,80					
21 56	{ 3,94	**29,76**	277,8	1,05	44,70	19,79	4
22 50	3,96 }						
		Freiwillige Umladung: negativ.					
		8,88	277,8				
		23,90	210,0	1,06	41,89	23,70	5
24 42	{ 4,30	{ 19,62					
25 26	4,40	16,62 }					
26 03	4,64 } { 4,64	{ 14,06					
26 40	4,86	12,72 }		1,06	40,53	23,32	5
27 17	4,68 }	11,36	210,0				
		Freiwillige Umladung: negativ.					

Tabelle 1. Fortsetzung.

Zeit	t^2	t_1	Volt	A	$a \cdot 10^6$	$e \cdot 10^{10}$	n
$4^h\ 28^m\ 06^s$	4,96	**20,34**	210,0	1,07	38,67	18,75	4
29 00	5,34	**16,66**		1,07	38,01	18,84	„
29 44	5,54	**13,06**		1,07	37,02	18,73	
30 24	5,62	**10,70**		1,08	36,18	18,91	
31 03	6,00	**9,20**		1,08	35,10	18,64	
31 40	6,28	**7,80**	210,0	1,08	34,46	19,21	4
32 18	6,42						
Stark versetzt, weil weit rechts befindlich. *B* schwach.							
35 52	10,58	**23,40**	60,0	1,14	23,73	18,42	4
36 58	13,86	**9,70**	60,0	1,17	20,14	19,71	4
37 53	**18,40**			1,18	18,62		
B mittel, *B* stark, *B* sehr stark.							
39 20	—	25,24	17,8				

Das Teilchen geht während der Beobachtung verloren.

Mittelwerte: $3\,e = 14{,}08 = 3 \cdot 4{,}69 \cdot 10^{-10}$ el.-st. E.
$4\,e = 19{,}03 = 4 \cdot 4{,}76 \cdot 10^{-10}$ „
$5\,e = 23{,}63 = 5 \cdot 4{,}73 \cdot 10^{-10}$ „

Masse m: $m_{\text{Anfang}} : m_{\max} : m_{\text{Ende}} = 0{,}4 : 1 : 0{,}06_6$.

mit abnehmendem Halbmesser merklich anwachsen würden. Ich prüfte daher an einigen Teilchen, welche Werte A bei Radien unter $4 \cdot 10^{-5}$ cm annehmen muß, damit sich e-Werte in der Nähe des Millikanschen Wertes ergeben. Ich fand so die folgenden zusammengehörigen Werte:

$a \cdot 10^{-6}$ cm	30	22	12
A	1,10	1,15	1,25

Unter Benutzung dieser Wertepaare erhielt ich die Beziehung:

$$A = 1{,}00 + 0{,}45 \cdot e^{-0{,}34 \cdot \frac{a}{l}}$$

und berechnete damit alle Quecksilberteilchen in Luft. Die empirische Ermittlung von A, welche z. B. Mattauch[1]) durch Beobachtungen eines und desselben Teilchens bei verschiedenem Drucke durchführte, erfolgte also hier durch Beobachtung bei einem und demselben Druck, wobei durch Verringerung des Teilchenradius bei der Verdampfung der Wert von l/a variiert wurde. Diese Formel hat sich bei der Berechnung der übrigen Teilchen durchaus bewährt. Alle 40 in Luft beobachteten Teilchen mit veränderlicher Masse zeigten normale e-Werte.

[1]) J. Mattauch, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.

Im einzelnen möge noch folgendes angeführt werden: Bei Nr. 14 wuchs die Masse bis zum Neunfachen des Anfangswertes an; bei Nr. 24 (Fig. 10) trat, vom Höchstwert der erreichten Masse an gerechnet, ein Massenverlust von 99,8 Proz. ein. Abgesehen von einigen Versuchen, wo aus äußeren Gründen die Beobachtung abgebrochen werden mußte, konnte stets festgestellt werden, daß das Wachsen in Luft mit der Zeit aufhörte und in Verdampfen überging. Während des starken Anwachsens am Anfang mußte ein Teilchen (Nr. 30) mit nachströmendem Gase stark

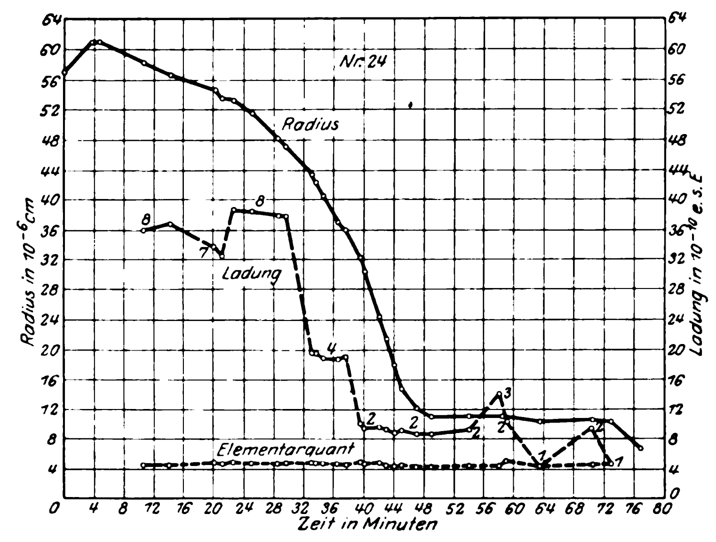


Fig. 10. Verdampfendes Quecksilbertröpfchen in Luft.

versetzt werden. Es zeigte sich kein Einfluß auf die Massenänderung. Dagegen folgte auf eine Versetzung, die vorgenommen wurde, als das Anwachsen nur noch sehr schwach war, sofort sehr schwache Verdampfung. Eine Viertelstunde später wurde noch einmal eine Versetzung notwendig. Nun nahm die Masse wieder etwa sechs Minuten lang zu. Die jetzt eintretende Verdampfung ($1^3/_4$ Stunden nach Beginn der Beobachtung) konnte auch durch starke Versetzung nicht mehr rückgängig gemacht werden. Es ist wohl anzunehmen, daß bei dem Versetzen der Dampfdruck, vielleicht durch Hereinbringen eines Teilchens, geändert wurde. In drei Fällen hörte die starke Verdampfung ziemlich rasch auf, als der Radius etwa $1 \, . \, 10^{-5}$ cm war. Weiterhin war höchstens noch ganz schwache Verdampfung zu bemerken. Es ergaben sich trotzdem nahezu normale e-Werte. Während in zwei Fällen eine längere Beobachtung

nicht möglich war, trat beim dritten Teilchen (Nr. 24, Fig. 10) etwa 25 Minuten später noch einmal Verdampfung ein.

Der Quecksilbervorrat zeigte nach längerem Gebrauch meist eine bräunliche Oberflächenschicht, ein Beweis dafür, daß die Befürchtung einer Oxydation berechtigt ist. Ein Einfluß auf die Versuche, d. h. auf die Verdampfungsgeschwindigkeit und die Ladungen der Teilchen, konnte nicht festgestellt werden.

Auch an mechanisch zerstäubtem Quecksilber konnten Verdampfungserscheinungen beobachtet werden. Der Grad der Verdampfung war sehr verschieden.

§ 7. Versuche mit Quecksilbertröpfchen in Wasserstoff. In Wasserstoff wurden durch Verdampfen Quecksilbertröpfchen erzeugt. Es wurde kein Teilchen beobachtet, das nicht mindestens am Anfang eine Spur von Massenänderung gezeigt hätte. Die Verdampfung hörte meist asymptotisch auf. Eine Ausnahme hiervon wurde nur an sehr stark verdampfenden Teilchen festgestellt. Die Brownsche Bewegung trat bei etwa $a = 15 - 18 \cdot 10^{-6}$ cm an verdampfenden Teilchen stark auf. Es konnten Teilchen beobachtet werden, die zu Anfang sehr groß ($a \approx 1 \cdot 10^{-4}$ cm) waren und so schnell verdampften, daß es nur durch Messung sukzessiver Haltepotentiale möglich war, den Verlauf der Verdampfung zu untersuchen[1]. Bei starker Erhitzung ließ es sich sogar dahin bringen, daß z. B. ein Massenverlust von 50 Proz. in den ersten 45 Sekunden eintrat. Bei Nr. 92 konnte starkes Anwachsen festgestellt werden. Der Halbmesser wuchs in sechs Minuten von $a = 21{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm bis $a = 36{,}4 \cdot 10^{-6}$ cm an. Dabei ergaben sich nahezu normale e-Werte. Die Beobachtung dieses Teilchens mußte nur abgebrochen werden, weil das elektrische Feld nicht stark genug gemacht werden konnte.

Die Berechnungen erfolgten stets mit $A = 0{,}815 =$ const. Was die Ladungswerte anbetrifft, so zeigte sich nicht dieselbe Gesetzmäßigkeit wie bei den Versuchen in Kohlensäure und Luft. Normale e-Werte wurden im allgemeinen nur an sehr rasch verdampfenden Teilchen erhalten: in etwa 20 unter etwa 40 Fällen[2]. Auch solche Teilchen, welche auf Unterschreitungen führten, zeigten die Erscheinungen des Wachsens und Verdampfens. Besonders an den Teilchen Nr. 20 und Nr. 90 (Fig. 11) ist aber deutlich zu ersehen, daß im Falle von Unterschreitungen

[1] Auch A. Targonski (l. c.) hat schon in Wasserstoff an mechanisch zerstäubtem Quecksilber starke Verdampfung beobachtet.

[2] Die Versuche nach der Schwebemethode kommen für die e-Bestimmungen wegen der sehr hohen Ladungen meist nicht in Frage.

dieselbe Ladung mit abnehmendem Radius sich kontinuierlich als kleiner ergibt, während andererseits die Messungen an sehr stark verdampfenden

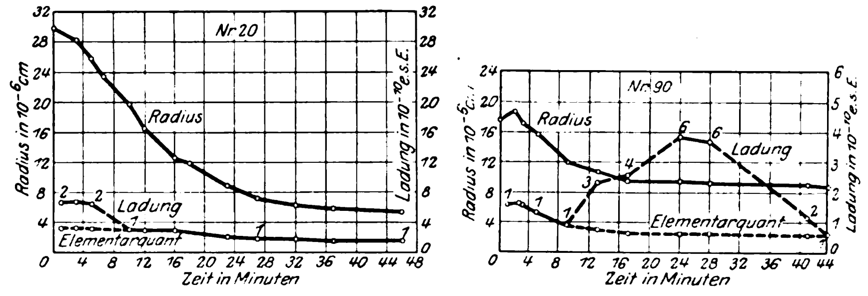


Fig. 11. Quecksilbertröpfchen in Wasserstoff, bei denen der Elementarquantwert mit dem Radius abnimmt.

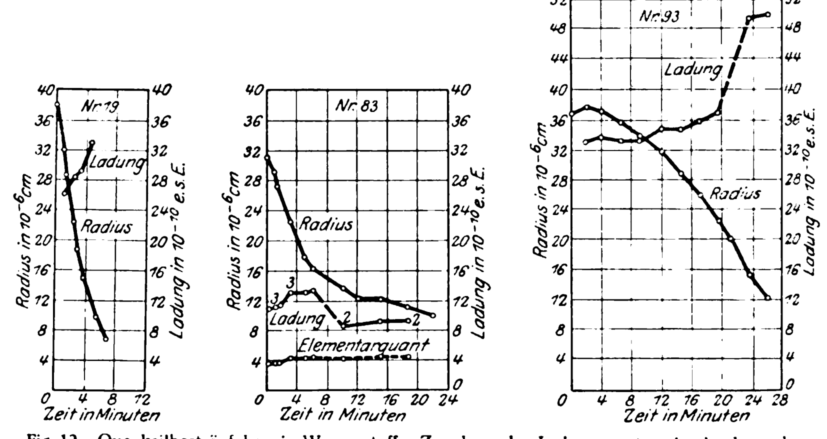


Fig. 12. Quecksilbertröpfchen in Wasserstoff. Zunahme der Ladungswerte mit abnehmendem Radius bei Verwendung von A = const im Falle von normalen e-Werten.

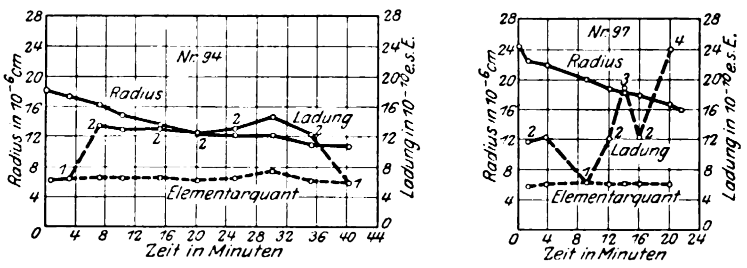


Fig. 13. Quecksilbertröpfchen in Wasserstoff. Hohe e-Werte an verdampfenden kleinen Tröpfchen: $A = 0{,}815$ ist zu klein.

Teilchen (Fig. 12) deutlich erkennen lassen, daß im Falle von normalen e-Werten dieselbe Ladung mit abnehmendem Radius scheinbar größer wird. Auch ergaben sich an verdampfenden Teilchen, welche schon zu

Beginn der Beobachtung recht klein waren, ziemlich hohe Elementarquantwerte (Fig. 13, Teilchen Nr. 94 und besonders Nr. 97). Das Anwachsen der Ladungswerte mit abnehmendem Radius ist aber zweifellos nicht reell, sondern darauf zurückzuführen, daß A mit wachsendem l/a größer angenommen werden muß [1]).

Die Erscheinungen des Wachsens und Verdampfens konnten auch bei niederen Drucken (bis 200 mm Hg) beobachtet werden. Dabei wurde in Übereinstimmung mit Landman [2]) festgestellt, daß bei niederen Drucken die Brownsche Bewegung stärker ist als bei Atmosphärendruck. Quantitative Messungen der Brownschen Bewegung wurden jedoch nicht angestellt.

§ 8. Zusammenfassung und Deutung der Resultate. Die Besprechung der Messungen an Quecksilberteilchen in den drei Gasen Kohlensäure, Luft und Wasserstoff möge zuerst vorgenommen werden. Teilchen aus reinem Quecksilber müssen notwendigerweise kugelförmig sein. Der Einfluß einer anderen Gestalt braucht also nicht diskutiert zu werden [3]). Aus den mitgeteilten Messungen können nun folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Quecksilberteilchen, welche einer relativ schnellen Verdampfung oder Kondensation unterworfen sind, ergeben in Kohlensäure und Luft normale e-Werte, auch wenn sie einen Radius unterhalb $1 \cdot 10^{-5}$ cm haben, also in dem Gebiet, in welchem in der Regel Subelektronen festgestellt werden. Ehrenhaft hat schon wiederholt und erst neuerdings [4]) „den Kernpunkt seiner Argumentation für die reelle Existenz der Subelektronen darin gelegen bezeichnet, daß kleinere Ladungen im allgemeinen an Körpern kleinerer Kapazität unter $3 \cdot 10^{-5}$ cm, also an Probekörpern größerer Beweglichkeit vorkommen. Durch die vorliegenden Messungen wird erneut und direkt gezeigt, daß die Inkonstanz der Ladung mit abnehmendem Radius nicht reell, sondern nur scheinbar ist. Denn alle beobachteten, frisch hergestellten und verdampfenden Teilchen in Kohlensäure (etwa 95 Teilchen mit einer bereits erwähnten Ausnahme, § 5, S. 256) und Luft (etwa 40 Teilchen, § 6, S. 260) ergaben normale e-Werte bis herunter zu $7 \cdot 10^{-6}$ cm Radius.

---

[1]) Vgl. S. 259.

[2]) S. Landman, ZS. f. Phys. **27**, 237, 1924; siehe auch Millikan, Phys. Rev. (2) **1**, 218, 1913.

[3]) Vgl. R. Bär, l. c.; Ann. d. Phys. **59**, 393, 1919; Naturwiss. **10**, 344, 1922.

[4]) F. Ehrenhaft, ZS. f. Phys. **37**, 816, 1926.

2. Stabile Teilchen ergeben dagegen scheinbare Unterschreitungen der Elementarladung[1]). Bei stabilen Teilchen ist aber auch die Kondensation und Verdampfung gestört, die bei gleichzeitiger Anwesenheit kleinerer oder größerer Teilchen nach der Formel von Thomson[2]) und nach den Berechnungen von Rie[2]) sehr schnell und energisch auftreten müßte. Es ergibt sich also aus den vorliegenden Messungen, daß die Störung zweier auf ganz verschiedenen Gebieten liegenden Erscheinungen parallel geht, nämlich die Behinderung der Verdampfung und die Störung der Ladungsmessung der Teilchen. Es liegt nahe, die Störung für beide Fälle in der gleichen, zunächst noch unbekannten Ursache zu suchen.

3. Die unbekannte Ursache der Störung ist abhängig vom Gase. Wie nämlich in § 5, 6 und 7 gezeigt, ist das Verhalten der Quecksilberteilchen in verschiedenen Gasen verschieden. In Luft und in Kohlensäure zeigen bis auf seltene Ausnahmen alle verdampfenden Teilchen normale e-Werte, während bei den Quecksilberteilchen in Wasserstoff dies nur die Hälfte und zwar die besonders stark verdampfenden Teilchen tun. Bei der anderen Hälfte der beobachteten Teilchen ist die Störungsursache für die Ladungsmessungen nicht ganz unterdrückt, da eine leichte Verkleinerung des e-Wertes beobachtet wird, obgleich die Teilchen noch weiter verdampfen. Die Ursache für dieses abweichende Verhalten in Wasserstoff läßt sich noch nicht angeben, da wir ja über die Ursache der Störung der Verdampfung überhaupt kaum etwas wissen. Interessant ist jedenfalls, daß in Kohlensäure und Wasserstoff die Verdampfung meist asymptotisch aufhört, in Luft dagegen nicht oder nur in seltenen Fällen. Auch sonst ist in verschiedenen Gasen verschiedenes Verhalten der Teilchen zu bemerken, z. B. wurden wachsende Teilchen nur in Luft und Wasserstoff, nicht aber in Kohlensäure[3]) beobachtet.

4. Die Störung der Ladungsmessungen geht nach Vorstehendem Hand in Hand mit der Störung der Verdampfung, da ja ausgesprochene Subelektronen nur an den anomalen stabilen Teilchen gefunden werden. Da die Verdampfung aus der Oberfläche der Teilchen heraus erfolgt, ist es sehr wahrscheinlich, daß auch die Störung der Ladungsmessungen

[1]) Sehr kleine Quecksilberteilchen wurden in früheren Arbeiten durch sehr schwache Erhitzung eines Quecksilbervorrats erzeugt. Dabei erhielt z. B. Fräulein Parankiewicz (l. c.) an Quecksilber in Argon den kleinsten je veröffentlichten Wert für e: $2{,}68 \cdot 10^{-13}$ el.-st. E.

[2]) Siehe oben S. 253.

[3]) In zwei Fällen wurden auch in Kohlensäure (bei Anwendung elektrischer Zerstäubung) Teilchen beobachtet, bei welchen Wachstum angedeutet war. Doch konnte in beiden Fällen die Beobachtung nicht lange fortgesetzt werden.



durch die Veränderung der Oberfläche der Teilchen bedingt ist. Die von Regener[1]) ausgesprochene Arbeitshypothese, die ja auch der Anlaß zu dieser Arbeit war, daß nämlich die Ursache für die Subelektronen in einer Oberflächenschicht zu suchen ist, scheint also jedenfalls den richtigen Weg zu weisen. Ob es sich dabei um Schichten verdichteten Gases handelt oder um etwas anderes, mag dahingestellt bleiben[2]). Auch ist durch die beschriebenen Versuche ein neues Moment in die Diskussion über die Störungsursache dadurch hineingetragen worden, daß die Ausbildung der Störungsschicht durch schnelles Verdampfen oder Kondensieren auch über längere Zeit (eine Stunde und mehr) verhindert wird. Auch die Ursache für das verschiedene Verhalten der verschiedenen Gase, insbesondere des Wasserstoffs, wird erst durch weitere Versuche geklärt werden können. Daß jedenfalls das umgebende Gas einen bedeutenden Einfluß auf die Oberflächeneigenschaften haben kann, geht aus vielen Messungen der Oberflächenspannung[3]) klar hervor.

5. Das Widerstandsgesetz für die Bewegung kugelförmiger Teilchen in gasförmigen Medien ist auch für Teilchen der Größenordnung 10^{-6} cm gültig. Die experimentelle Bestimmung des Faktors $A = A' + B' . e^{-C' . \frac{a}{l}}$ kann ebenso durch Variation von a (bei verdampfenden Tröpfchen) wie durch Variation von l (Beobachtungen bei verschiedenen Drucken) erfolgen.

6. Einen kritischen Radius bzw. ein kritisches Intervall in dem Sinne, daß oberhalb desselben normale e-Werte gefunden, während unterhalb davon Unterschreitungen auftreten würden, gibt es für verdampfende Quecksilberteilchen nicht.

7. Durch die vorliegenden Versuche werden auch manche Unstimmigkeiten in früheren Arbeiten aufgeklärt. Bei genauer Betrachtung ergeben sich deutliche Anzeichen dafür, daß oberhalb der kritischen Radien bzw. Übergangsintervalle im allgemeinen (meist sehr schwach) verdampfende bzw. relativ große stabile Teilchen, unterhalb dagegen nur stabile beobachtet wurden. Darum haben wohl auch verschiedene Beobachter nicht immer dieselben Ergebnisse erhalten[4]). Was die Beob-

---

[1]) E. Regener, l. c.

[2]) Von E. Regener, Naturw. **14**, 219, 1926, auch besonders hervorgehoben.

[3]) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **74**, 381, 1924; J. Stöckle und G. Meyer, Wied. Ann. **66**, 499, 523, 1898.

[4]) In früheren Arbeiten wurden häufig alte Teilchen beobachtet, siehe z. B. F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **12**, 98, 1911; R. Fürth, l. c. Daselbst befindet sich auch die Bemerkung, daß die Brownsche Bewegung an ultramikroskopischen Metallteilchen mit fortschreitendem Alter der Partikeln abnehme. Mit wenigen Ausnahmen (z. B. O. W. Silvey, l. c., dem die Beobachtung stark verdampfender

achtungen an stabilen Quecksilberteilchen anbetrifft, so dürften auch hier die Bemerkungen von E. Meyer und W. Gerlach[1]) und A. Mayer[2]) das Richtige treffen, daß man es nämlich bei den Messungen an diesen Teilchen „mit einer Fehlerquelle zu tun hat, die bei einem Teilchen konstant ist, aber von einem Teilchen zum anderen sich ändert". Wie nämlich z. B. aus Fig. 2 hervorgeht, lassen sich die Ladungswerte, welche an ein und demselben stabilen Teilchen gemessen werden, sehr wohl als Vielfache einer Grundladung darstellen, nur stimmen die an verschiedenen stabilen Teilchen gewonnenen Werte für diese Elementarladung im allgemeinen nicht überein, sondern zeigen eine Abnahme mit dem Radius. Für diese Behauptung ließen sich auch aus früheren Untersuchungen[3]) zahlreiche Beispiele anführen.

Bei den Versuchen zur Aufstellung des Widerstandsgesetzes kam Mattauch[4]) in keine Schwierigkeiten, solange er Öltröpfchen verwandte: Durchweg fand er normale e-Werte. Die Teilchen, welche bei der Erhitzung eines Quecksilbervorrats entstehen, zerfallen dagegen nach seiner Untersuchung „in zwei Gruppen, von denen die eine ungefähr dem beim Öl abgeleiteten Widerstandsgesetz folgen, während die andere einen nach den bisherigen theoretischen Erwägungen viel zu niedrigen Korrekturfaktor liefern würde". Mattauch deutet auch an, daß die Schwierigkeiten beseitigt werden könnten, wenn er die Voraussetzung fallen ließe, daß alle beobachteten Quecksilberpartikeln „Kugeln von der Dichte des kompakten Materials sind". In bester Übereinstimmung mit meinen Untersuchungen[5]) gibt Mattauch an, daß diejenigen Teilchen, die auch ohne besondere Annahme auf normale e-Werte führten, durch starke Erhitzung erzeugt wurden und sich durch geringere Lichtstärke und stärkere Brownsche Bewegung vor den „anderen" auszeichneten.

§ 9. **Einige Nebenbeobachtungen und ihre eventuelle Deutung.** Die Unterschreitungen der Elementarladung können auch

---

großer Quecksilberteilchen gelang) erhitzten die meisten Autoren (z. B. Parankiewicz, König, l. c.) bei Verdampfungserzeugung ihren Quecksilbervorrat nur ganz schwach.

1) E. Meyer und W. Gerlach, Ann. d. Phys. **48**, 718, 1915.

2) A. Meyer, Wien. Ber. **121** [2a], 1097, 1912.

3) Zum Beispiel E. Radel, Wolter, M. König, E. Wasser, l. c., auch F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **63**, 801, 1920; vgl. auch R. Bär, ebenda **57**, 161, 1918.

4) J. Mattauch, l. c.

5) Siehe S. 257.



so aufgefaßt werden [1]), daß die beobachteten Teilchen mit Subelektronenladung eine geringere mittlere Dichte als das Ausgangsmaterial haben. Geht man von dieser Deutung aus, so müßten nach den Rechenformeln die Subelektronenteilchen größere Radien und größere Masse haben als gleich rasch fallende verdampfende Teilchen. In erster Annäherung ist ja:

$$a = \sqrt{\frac{9\,\mu\,.\,v_2}{2\,.\,g\,.\,s}} = \alpha\,.\,s^{-1/2}, \quad m = \frac{4\,\pi}{3}\,a^3\,.\,s\,.\,g = \beta\,.\,s^{-1/2}.$$

Beide Aussagen: zu große Radien und zu große Masse für Subelektronenteilchen, lassen sich direkt aus meinem Beobachtungsmaterial herauslesen.

Wurde nämlich an verdampfenden Teilchen eine Umladung vorgenommen, wenn ihr Halbmesser etwa $1\,.\,10^{-5}$ cm war, so fingen sie gewöhnlich ein bis zwei Ionen, in seltenen Ausnahmefällen bis zu vier oder fünf ein. Rechnungsmäßig „gleich große“ stabile Quecksilberteilchen konnten je nach Wunsch in wesentlich höhere Ladungszustände gebracht werden, wie dies z. B. bei Teilchen Nr. 89 (Hg in H_2) zu sehen ist, dessen Protokoll in Tabelle 2 wiedergegeben ist.

Die Wahrscheinlichkeit, daß Ionen eingefangen werden, wächst aber mit dem Querschnitt [2]) des Teilchens. Stabile Teilchen haben also größere Radien, als die Rechnung mit der Dichte des Ausgangsmaterials ergibt.

Daß Subelektronenteilchen auch größere Masse haben als gleich rasch fallende reine Quecksilberteilchen, folgt zunächst schon daraus, daß man bei ihrer Beobachtung durchweg stärkere elektrische Felder braucht als bei verdampfenden Teilchen, um dieselben Steiggeschwindigkeiten zu erzielen. Man kann aber auch zum Vergleich direkt die Teilchen „auswägen“. So konnte z. B. bei den durch elektrische Zerstäubung gewonnenen Quecksilberteilchen die stabile Partikel Nr. 1 ($a = 24{,}79\,.\,10^{-6}$ cm) mit 300 Volt eben noch langsam gehoben werden, als sie die einfache Ladung [3]) trug: $t_1 = 423$ Sekunden, während das verdampfende

---

[1]) Zum Beispiel E. Wasser, l. c., F. Ehrenhaft und E. Wasser, ZS. f. Phys. **37**, 820, 1926; J. Mattauch, l. c., R. Bär, l. c.

[2]) Auch aus gaskinetischen und elektrischen Energiebetrachtungen folgt, daß größere Teilchen größere Ladungen annehmen müssen; vgl. die Ausführungen M. Borns in der Diskussion zu F. Ehrenhafts Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Nauheim 1920. Phys. ZS. **21**, 686, 1920.

[3]) Gemessen wurde:

$e = 2{,}83\,.\,10^{-10}$ el.-st. E.		$4\,e = 11{,}62\,.\,10^{-10}$ el.-st. E.	$= 4\,.\,2{,}90$
$2\,e = 5{,}65$	$= 2\,.\,2{,}83$	$5\,e = 14{,}15$	$= 5\,.\,2{,}83$
$3\,e = 8{,}59$	$= 3\,.\,2{,}86$	$6\,e = 17{,}05$	$= 6\,.\,2{,}84$

Tabelle 2.

Beispiel eines erst schwach wachsenden, später verdampfenden Quecksilberteilchens (in Wasserstoff), das in zehn verschiedenen Ladungszuständen beobachtet wurde. Das Teilchen ist zugleich ein Beispiel für die S. 265 gemachte Angabe, daß in Wasserstoff kein Teilchen beobachtet wurde, welches nicht mindestens am Anfang eine Spur von Massenänderung gezeigt hätte.

Nr. 89. 6. Februar 1925. N.-Nr. 3. Niederschlag einmal schwach erhitzt; zeigt fast keine Brownsche Bewegung. Fallstrecke 1,475 mm, Plattenabstand 3,247 mm. Angegeben sind je die Mittelwerte ($\bar{t}$) aus einer Anzahl Steigzeiten (t_1), Fallzeiten im Erdfeld (t_2) bzw. bei Zusammenwirken von Erdfeld und elektrischem Feld (t_3).

Zeit	$\bar{t}_1$	$\bar{t}_2$	$\bar{t}_3$	Volt	$a \cdot 10^6$	$e \cdot 10^{10}$	n	$e/n \cdot 10^{10}$
0^m	—	13,94	—	—	13,49	—	—	—
—	34,44	13,02	—	121,4	14,09	1,72	2	0,86
1,5	—	11,64	—	—	15,14	—	—	—
3	11,13	12,43	—	190	14,51	1,85	2	0,92
8	25,50	14,79	—	240	12,78	0,75	1	0,75
12	22,28	15,47	—	119,8	12,62	1,54	2	0,77
16	19,71	16,66	—	35	12,03	4,98	7	0,71
23	19,87	17,04	—	40	11,85	4,19	6	0,70
30	20,06	17,23	—	60	11,77	2,74	4	0,69
34	19,78	16,92	—	48	11,91	3,54	5	0,71
42	19,72	17,35	—	30	11,71	5,46	8	0,68
46	20,11	—	6,15	30	11,56	5,25	8	0,66
52	19,10	17,47	—	80	11,66	2,06	3	0,69
56	19,11	17,51	—	120	11,64	1,37	2	0,69
60	19,79	17,49	—	240	11,66	0,68	1	0,68
64	19,17	17,91	—	60	11,44	2,62	4	0,66
77	19,00	18,02	—	48	11,43	3,29	5	0,66
86	18,78	17,61	—	27	11,60	6,08	9	0,68
—	18,56	18,58	—	27	11,20	5,65	9	0,63
97	18,56	—	6,05	27	11,45	5,93	9	0,66
123	19,14	—	6,11	20	11,45	7,89	12	0,66
130	6,17	—	3,73	40	11,38	8,12	12	0,68
138	36,26	—	7,25	15	11,39	7,91	12	0,66
151	65,23	—	7,83	13	11,52	8,11	12	0,68
173	127,16	—	8,58	11,5	11,27	7,73	12	0,64
216	36,08	17,88	—	15,0	11,48	8,10	12	0,68
226	20,84	1872	—	22 8	11,31	0,65	1	0,65

Teilchen Nr. 15 (Fig. 6) in dem Stadium, in welchem es dieselbe Fallzeit hatte, und ebenfalls ein Quant trug, bei 300 Volt eine Steigzeit von etwa 15 Sekunden hatte. Das zugehörige Haltepotential läßt sich berechnen zu 181,7 Volt. In beiden Fällen waren Fallstrecke und Plattenabstand gleich groß. Der Massenunterschied ist aber im allgemeinen wohl größer, denn das eben betrachtete Subelektronenteilchen führte nur auf eine verhältnismäßig schwache Unterschreitung des Elementarquants: $e = 2,83 \cdot 10^{-10}$ el.-st. E. Auch die bereits erwähnten Umstände[1]),

[1]) Siehe S. 257 und 270.

daß Subelektronenteilchen schwächere Brownsche Bewegung und größere Lichtstärke als gleich rasch fallende verdampfende Teilchen haben, sind Beweise dafür, daß stabile Teilchen grössere Masse haben, als die gewöhnliche Berechnung ergibt.

Es ist beachtenswert, daß bei keiner Versuchsreihe ein Einfluß der elektrischen Ladung auf die Verdampfung festgestellt werden konnte, und daß namentlich auch gar keine Anzeichen gefunden werden konnten, welche dafür sprechen würden, daß etwa Ladung von Quecksilberteilchen abdampfen würde. Auffallend war es jedoch, daß die durch Verdampfung in Luft erzeugten Tröpfchen bei der ersten Ladung in der Regel positiv geladen waren [1]). Bei den Unterschreitungen war die Stärke der Unterschreitung unabhängig vom speziellen Ladungszustand.

Daß die Verdampfung von Flüssigkeitströpfchen in Wasserstoff stärker ist als in Luft und noch weit stärker als in Kohlensäure, geht

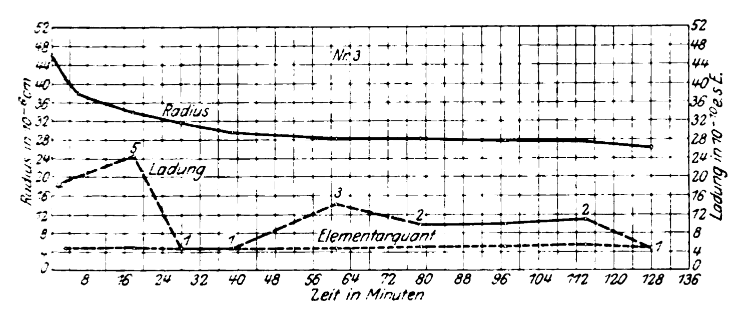


Fig. 14. Verdampfendes Wassertröpfchen in Kohlensäure.

auch in anschaulicher Weise aus folgenden Versuchen hervor: Ich erzeugte durch Erwärmen eines Wasservorrats Wassernebel und zog dieselben nacheinander durch einen Strom von Wasserstoff, Luft und Kohlensäure in die Beobachtungskammer. In Wasserstoff und Luft verschwanden die Teilchen in sehr kurzer Zeit: In Wasserstoff war nach etwa zwei Sekunden, in Luft nach etwa 8 Sekunden das Gesichtsfeld leer. In Kohlensäure dagegen konnten Fall- und Steigversuche gemacht werden. Einige Versuche, welche in reiner Kohlensäure mit durch Verdampfung erzeugten Wassertröpfchen angestellt wurden, zeigen, daß auch diese Tröpfchen den für Kohlensäure charakteristischen Verlauf der Verdampfung aufweisen (Fig. 14). Ähnliche Verhältnisse wurden bei Öltröpfchen festgestellt, welche durch Verdampfen in Kohlensäure erzeugt waren

[1]) Vgl. ähnliche Beobachtungen von A. Targonski (l. c.), auch A. Bühl, Ann. d. Phys. 80, 137, 1926.

(Fig. 15 und 16). Auch an Oleinteilchen, welche durch Verdampfen oder durch Sprudeln in Wasserstoff erzeugt waren, konnten Verdampfungserscheinungen beobachtet werden [1]).

§ 10. Zusammenfassung und Schluß. 1. An Quecksilberteilchen, deren Masse sich durch Verdampfen oder Kondensieren ändert, wurden in Kohlensäure und Luft unabhängig vom Radius normale Werte

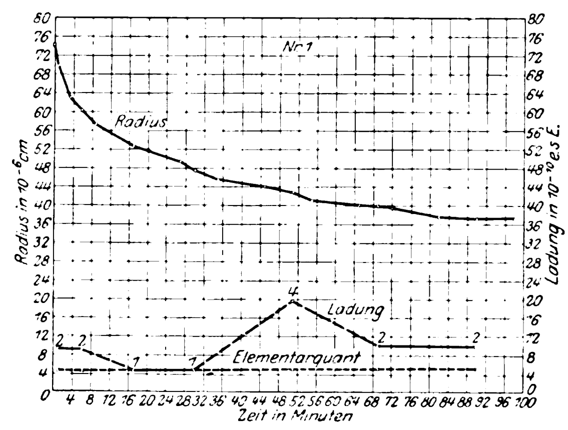


Fig. 15. Verdampfendes Öltröpfchen in Kohlensäure.

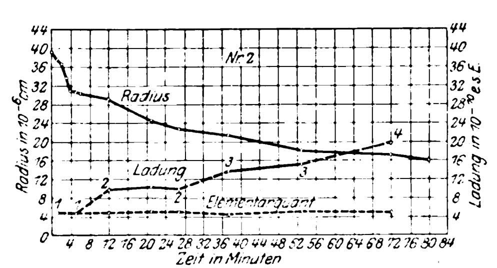


Fig. 16. Verdampfendes Öltröpfchen in Kohlensäure.

der elektrischen Elementarladung bestimmt, auch in den Gebieten, wo nach früheren Untersuchungen Unterschreitungen zu erwarten waren. In Wasserstoff ergaben sich im allgemeinen nur an stark verdampfenden Teilchen normale e-Werte. Auch bei Anwendung elektrischer Zerstäubung konnten in Kohlensäure verdampfende Quecksilberteilchen beobachtet werden, welche auf normale e-Werte führten.

---

[1]) Auch J. Mattauch (l. c.) konnte an Tröpfchen aus Paraffinöl und an solchen aus Vakuumöl Verdampfung beobachten. Vgl. auch R. Bär und F. Luchsinger, Phys. ZS. **22**, 225, 1921. Die ausführliche Darstellung meiner Versuche an Teilchen aus Wasser, Öl und einigen anderen Stoffen befindet sich in der Dissertation.

2. Scheinbare Unterschreitungen der Elementarladung ergaben sich dagegen an stabilen Quecksilberteilchen, d. h. solchen, bei denen die Verdampfung behindert ist, die nach der Thomsonschen Formel bei gleichzeitiger Anwesenheit größerer Teilchen eintreten müßte.

3. Weil fortwährende Erneuerung der Oberfläche die Bedingung dafür ist, daß sich bei der Berechnung der Partikeln keine Subelektronen ergeben, so bilden die mitgeteilten Versuche eine neue Stütze der von Regener vertretenen Arbeitshypothese, nach welcher bei flüssigen Teilchen irgendwelche Schichten an der Oberfläche der Teilchen in erster Linie die Ursache für das Auftreten der Subelektronen darstellen. Ferner ist durch die vorliegenden Versuche gezeigt, daß mit der Störung der Ladungsmessungen eine Behinderung der Verdampfung der Teilchen einhergeht.

4. Weitere Nebenresultate der Arbeit siehe in § 8 und 9 (S. 267 und 270).

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Regener, für die Anregung zu dieser Arbeit und für die freundliche Unterstützung, welche er mir bei ihrer Ausführung zuteil werden ließ, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Dank gebührt auch der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, welche in freundlicher Weise Mittel zur Durchführung der Arbeit zur Verfügung stellte.

Stuttgart, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule, August 1926.

Über die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Quadrupolatomen[1]).

Von **Ioan I. Placinteanu** in Göttingen.

(Eingegangen am 29. Juli 1926.)

Die von Born und Jordan angegebene Methode zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Atomen im Falle eines Dipolmodells wird hier auf das Quadrupolmodell angewandt.

Born und Jordan[2]) haben kürzlich die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Atomen unter sehr allgemeinen Voraussetzungen mit Hilfe einer Korrespondenzbetrachtung untersucht. Sie nehmen an, daß das Modell des Atoms ein mehrfach periodisches, nicht entartetes System ist und setzen für das elektrische Moment des Systems das Dipolmoment ein. Sie berechnen die Mittelwerte und die mittleren Quadratschwankungen für die Änderung der Energie und der Wirkungsvariablen unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes. Dann stellen sie korrespondenzmäßig die Werte der spontanen bzw. erzwungenen Sprungwahrscheinlichkeiten auf und gewinnen dadurch die von dem Korrespondenzprinzip geforderten Quantengesetze. Das Verfahren, den Übergang von der klassischen Theorie zur Quantentheorie zu vollziehen, besteht bekanntlich darin, daß man die in den klassischen Rechnungen auftretenden Differentialquotienten durch die von dem Korrespondenzprinzip verlangten Differentialquotienten zu ersetzen hat. Ein Teil der so gewonnenen Resultate war schon früher von Niesen[3]) und van Vleck[4]) gefunden worden. Aber die von Born und Jordan aufgestellten Ausdrücke haben den Vorteil, daß sie unter allgemeineren Voraussetzungen abgeleitet sind. Außerdem gelten sie für eine beliebige Feldänderung von endlicher Zeitdauer im Gegensatz zu den Resultaten der oben genannten Autoren, die sich nur auf stationäre, weiße Strahlung beschränken. Diese Erweiterung wird dadurch erreicht, daß nun nicht mehr über die Phasen der Lichtschwingungen, sondern über die Phasen der Atombewegungen gemittelt wird.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, dieselbe Methode zur Aufsuchung von Quantengesetzen auf den Fall zu erweitern, in dem man für das klassische Atommodell den Quadrupol berücksichtigt. Wir

---

[1]) Gekürzte Göttinger Dissertation.

[2]) M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. **33**, 479, 1925.

[3]) K. F. Niesen, Ann. d. Phys. **75**, 743, 1924.

[4]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **23**, 330, 1924.

stellen in diesem Falle durch klassische Rechnungen Formeln für die Änderung der Energie und der Wirkungsvariablen bei der Absorption und Emission auf. Diese Beziehungen werden dann nach dem Korrespondenzprinzip zur Aufstellung der Ausdrücke für die spontanen und erzwungenen Sprungwahrscheinlichkeiten angewendet. Zum Schlusse werden diese Resultate dadurch einer Prüfung unterworfen, daß sie das Plancksche Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum wiedergeben und einige Folgerungen zu ziehen erlauben, die nicht ohne Interesse zu sein scheinen.

Wir dürfen aber nicht verschweigen, daß diese Überlegungen immer noch einen inneren prinzipiellen Widerspruch in sich enthalten. Man benutzt nämlich die Methoden der klassischen Mechanik so weit, bis man bestimmte passende Größen ausgerechnet hat. Man greift diese Resultate heraus, lehnt dann die ganze Betrachtungsweise ab und versucht nach bestimmten Vorschriften die Resultate nachträglich an die Forderungen der Quantentheorie und dadurch der Erfahrung anzupassen. Aus dieser Inkonsequenz entsteht der Umstand, daß man in dieser Weise Beziehungen zwischen prinzipiell unbeobachtbaren Größen (z. B. Ort, Umlaufszeit des Elektrons) erhält. Diese schwerwiegenden Einwände haben kürzlich W. Heisenberg [1]) veranlaßt, eine widerspruchslose Methode vorzuschlagen, die die Eigenschaft besitzt, daß sie, nachdem man nur beobachtbare Größen (z. B. Amplituden) herausgegriffen und quantentheoretisch umgedeutet hat, sich unabhängig von der klassischen Mechanik aufbauen läßt. Diese „Quantenmechanik“ ist von Born und Jordan [2]) mathematisch entwickelt und von Born, Heisenberg und Jordan [3]) auf die Mechanik des Atoms erweitert worden. Da aber keine Theorie der Strahlung nach dieser Methode bis jetzt vorliegt, haben wir uns in dieser Arbeit auf die oben geschilderte Methode beschränkt. Natürlich müssen die von uns gefundenen Resultate mit den von der Quantenmechanik geforderten übereinstimmen.

1. Kapitel. Die klassische Theorie.

§ 1. Konstantes elektrisches Feld. Es wirke auf das durch die Winkel- und Wirkungsvariablen w_k^0, J_k^0 definierte, nichtentartete System ein zeitlich konstantes elektrisches Feld $\mathfrak{E}$. Wir wollen annehmen, daß das Feld rotationsfrei ist. Betrachtet man die Wirkung

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 33, 879, 1925.
[2]) M. Born und P. Jordan, ebenda 34, 858, 1925.
[3]) M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ebenda 35, 557, 1926.

dieses Feldes als eine Störung der vorhandenen Bewegung, so lautet bekanntlich die Hamiltonsche Funktion

$$H = H_0 + \lambda H_1, \tag{1}$$

wobei H_1 das vom Felde herrührende Störungsglied bezeichnet.

Nun sei U das Potential der äußeren Kräfte. Wir entwickeln U nach den Koordinaten[1])

$$U = U_0 + U_1 + U_2 + \cdots,$$

wobei

$$\begin{aligned} U_2 = \frac{1}{2}\Big\{ & \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2}\xi^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2}\eta^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial \zeta^2}\zeta^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial \eta \partial \zeta}\eta\zeta \\ & + 2\frac{\partial^2 U}{\partial \zeta \partial \xi}\zeta\xi + 2\frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial \eta}\xi\eta \Big\} \end{aligned} \tag{2}$$

das Glied der Entwicklung ist, das für die Quadrupole maßgebend ist.

Wir haben aber

$$\frac{\partial U}{\partial \xi} = e\,\mathfrak{E}_\xi \text{ usw.,} \quad \text{also} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} = e\frac{\partial \mathfrak{E}_\xi}{\partial \xi} \text{ usw.}$$

Setzen wir nun zur Abkürzung

$$\left.\begin{aligned} & \frac{1}{2}\frac{\partial \mathfrak{E}_\xi}{\partial \xi} = \boldsymbol{\epsilon}_\xi,\ \frac{1}{2}\frac{\partial \mathfrak{E}_\eta}{\partial \eta} = \boldsymbol{\epsilon}_\eta,\ \frac{1}{2}\frac{\partial \mathfrak{E}_\zeta}{\partial \zeta} = \boldsymbol{\epsilon}_\zeta;\ \frac{\partial \mathfrak{E}_\eta}{\partial \zeta} = \frac{\partial \mathfrak{E}_\zeta}{\partial \eta} = \boldsymbol{\epsilon}_{\eta\zeta}; \\ & \frac{\partial \mathfrak{E}_\zeta}{\partial \xi} = \frac{\partial \mathfrak{E}_\xi}{\partial \zeta} = \boldsymbol{\epsilon}_{\xi\zeta},\ \frac{\partial \mathfrak{E}_\xi}{\partial \eta} = \frac{\partial \mathfrak{E}_\eta}{\partial \xi} = \boldsymbol{\epsilon}_{\xi\eta}, \\ & \Theta_\xi = e\xi^2,\ \Theta_\eta = e\eta^2,\ \Theta_\zeta = e\zeta^2,\ \Theta_{\eta\zeta} = e\eta\zeta, \\ & \Theta_{\zeta\xi} = e\xi\zeta,\ \Theta_{\xi\eta} = e\xi\eta. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Der Ausdruck (2) wird sich dann folgendermaßen schreiben lassen:

$$U_2 = \sum_{\xi\eta} \Theta_{\xi\eta}\,\boldsymbol{\epsilon}_{\xi\eta} \tag{4}$$

und das ist gleich dem Störungsglied in die Hamiltonsche Funktion zu setzen. Wir haben also

$$H_1 = \sum_{\xi\eta} \Theta_{\xi\eta}\,\boldsymbol{\epsilon}_{\xi\eta}. \tag{5}$$

Dieser Wert der Hamiltonschen Funktion ist unabhängig davon, ob das Feld zeitlich konstant oder variabel ist, weil wir in erster Näherung die Annahme gemacht haben, daß es in beiden Fällen ein Potential gibt[2]).

[1]) Ich schreibe zur Erleichterung der Schreibweise keine Indizes für die Summierung über die verschiedenen Atome.

[2]) Diese Annahme bedeutet für die Lichtfelder, daß das magnetische Feld vernachlässigt werden kann.

Die Größen $\Theta_{\xi\eta}$ sind bekanntlich die Quadrupolmomente, die wir wegen der vorausgesetzten Annahme der Periodizität der Bewegung als Fourierreihen darstellen können, nämlich

$$\Theta_{\xi\eta} = \sum_{\tau} \Theta^{\tau}_{\xi\eta} e^{2\pi i \tau w^0}, \tag{6}$$

in Analogie zu der Fourierdarstellung des elektrischen Dipolmomentes,

$$\mathfrak{p} = \sum_{\tau} \mathfrak{A}_{\tau} e^{2\pi i \tau w^0}, \tag{6'}$$

wobei die Amplituden $\mathfrak{A}_{\tau}$ bzw. $\Theta^{\tau}_{\xi\eta}$ Funktionen der Wirkungsvariablen J^0 sind.

Den Einfluß eines konstanten Feldes auf das System berechnet man bekanntlich nach den Methoden der Störungsrechnung, indem man die Näherungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} W_0(J) &= H_0(J), \\ W_1(J) &= \sum_k \nu_k \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} + H_1(w^0, J), \\ W_2(J) &= \sum_k \nu_k \frac{\partial S_2}{\partial w_k^0} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l} \cdot \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} \frac{\partial S_1}{\partial w_l^0} + \sum_k \frac{\partial H_1}{\partial J_k} \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} \\ & \cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

integriert[1]). Hierbei ist

$$S = \sum_k w_k^0 J_k + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \cdots$$

die Wirkungsfunktion und

$$H = H_0 + \lambda H_1$$

die Hamiltonsche Funktion, die vermittelst der kanonischen Transformationen

$$J_k^0 = \frac{\partial S}{\partial w_k^0}, \quad w_k = \frac{\partial S}{\partial J_k}$$

in die Funktion

$$W = W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \cdots$$

der J allein übergeht.

Da wir uns im folgenden nur mit der zweiten Näherung begnügen werden, so ist zu beachten, daß in unserem Falle

$$S_1 = S_1^d + S_1^q + \cdots$$

bzw.

$$W_1 = W_1^d + W_1^q + \cdots,$$
$$W_2 = W_2^d + W_2^q + W_2^{q} + \cdots$$

[1]) S. M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, S. 290.

zu setzen ist. Hierbei bedeutet der Index g, daß die betreffenden Glieder „gemischte Glieder“ sind, d. h. vom Dipol und Quadrupol gleichzeitig herrühren [1]).

Durch Integration der zweiten Gleichung (7) mit Rücksicht auf (5), (6) und (6′) bekommt man

$$S_1^d = \frac{i}{2\pi}\sum_{\tau}\frac{1}{\nu\tau}\mathfrak{A}_\tau\,\mathfrak{E}\,e^{2\pi i\tau w^0} \tag{8}$$

und

$$S_1^q = \frac{i}{2\pi}\sum_{\tau}\sum_{\xi\eta}\frac{1}{\nu\tau}\Theta^{\tau}_{\xi\eta}\,\epsilon_{\xi\eta}\,e^{2\pi i\tau w^0}, \tag{8'}$$

wobei nur die periodischen Glieder vorhanden sind.

Die erste Gleichung (7) gibt ohne weiteres

$$W_1 = \overline{H}_1 = \mathfrak{A}_0\,\mathfrak{E} + \sum_{\xi\eta}\Theta^0_{\xi\eta}\,\epsilon_{\xi\eta}.$$

Setzt man in die dritte Gleichung (7) H_1 nach (5) und S_1 nach (8) und (8′) ein und mittelt über die Phasen, so erhält man

$$W_2 = -\sum_{\nu\tau>0}\tau\frac{\partial}{\partial J}\left(\frac{1}{\nu\tau}\sum_{\xi\eta}\Theta^{\tau}_{\xi\eta}\,\epsilon_{\xi\eta}\cdot\sum_{\xi\eta}\Theta^{\tau}_{\xi\eta}\,\epsilon_{\xi\eta}\right). \tag{9}$$

Da aber im Felde $H_0(J^0)$ zeitlich variabel und $H_0(J)$ konstant ist, so bewirkt das Vorhandensein des Feldes eine Änderung der Energie des Systems. Sie wird gegeben durch

$$H_0(J^0) - H_0(J)$$

und wir wollen ihren Mittelwert und ihr Quadratmittel berechnen. Aus den Darstellungen von H und W entnehmen wir die Beziehung

$$H_0(J^0) - H_0(J) - \lambda\left[W_1^d(J) - \mathfrak{p}(J,w)\,\mathfrak{E} + W_1^q(J) - \sum_{\xi\eta}\Theta^0_{\xi\eta}(J,w)\,\epsilon_{\xi\eta}\right]$$
$$+ \lambda^2\left[W_2^d(J) - \mathfrak{p}^{(1)}(J,w)\,\mathfrak{E} + W_2^q(J) - \sum_{\xi\eta}\Theta^{(1)}_{\xi\eta}\,\epsilon_{\xi\eta} + W_2^g(J)\right] + \cdots$$

Hier ist

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{p}^{(1)} &= \sum_k\left\{\frac{\partial\mathfrak{p}^0}{\partial J_k^0}\left(\frac{\partial S_1^d}{\partial w_k^0}+\frac{\partial S_1^q}{\partial w_k^0}\right)-\frac{\partial\mathfrak{p}^0}{\partial w_k^0}\left(\frac{\partial S_1^d}{\partial J}+\frac{\partial S_1^q}{\partial J}\right)\right\}\\ &\text{bzw.}\\ \Theta^{(1)}_{\xi\eta} &= \sum_k\left\{\frac{\partial\Theta^0_{\xi\eta}}{\partial J_k^0}\left(\frac{\partial S_1^d}{\partial w_k^0}+\frac{\partial S_1^q}{\partial w_k^0}\right)-\frac{\partial\Theta^0_{\xi\eta}}{\partial w_k^0}\left(\frac{\partial S_1^d}{\partial J}+\frac{\partial S_1^q}{\partial J}\right)\right\}.\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Aus der ersten Relation (10) ergibt sich das bekannte Glied, das dem Dipol entspricht und außerdem noch ein Quadrupolglied.

---

[1]) Wir beschränken uns nur auf die Quadrupolglieder. In der ursprünglichen Fassung der Dissertation sind die Formeln für die „gemischten Glieder“ auch entwickelt worden.



Aus der zweiten Gleichung (10) folgt für den Quadrupol

$$\Theta_{\xi\eta}^{(1)} = -2 \sum_{\nu\tau>0} \tau \frac{\partial}{\partial J}\left(\frac{1}{\nu\tau} \Theta_{\xi\eta}^{\tau} \sum_{\xi\eta} \Theta_{\xi\eta}^{-\tau} \mathfrak{E}_{\xi\eta}\right). \tag{11}$$

Weiter ergibt sich

$$\overline{H_0(J^0) - H_0(J)} = \lambda^2 \sum_{\nu\tau>0} \tau \frac{\partial}{\partial J}\left(\frac{1}{\nu\tau} \sum_{\xi\eta} \Theta_{\xi\eta}^{\tau} \mathfrak{E}_{\xi\eta} \sum_{\xi\eta} \Theta_{\xi\eta}^{-\tau} \mathfrak{E}_{\xi\eta}\right). \tag{12}$$

Die Berechnung der mittleren Quadratschwankung geschieht aus der oberen Beziehung in noch einfacherer Weise. Man erhält nämlich

$$\overline{[H_0(J^0) - H_0(J)]^2} = 2\lambda^2 \sum_{\nu\tau>0} \sum_{\xi\eta} \Theta_{\xi\eta}^{\tau} \mathfrak{E}_{\xi\eta} \sum_{\xi\eta} \Theta_{\xi\eta}^{-\tau} \mathfrak{E}_{\xi\eta}. \tag{13}$$

Um die Mittelwerte der Differenzen $J_k^0 - J_k$ selber zu berechnen, berücksichtigen wir die Entwicklung

$$e^{2\pi i \tau w^0} = e^{2\pi i \tau w^0}\left(1 - \lambda \cdot 2\pi i \tau \frac{\partial S_1}{\partial J} + \cdots\right) \tag{14}$$

und daß

$$J_k^0 - J_k = \lambda \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0}$$

ist. Es folgt dann aus (8′)

$$\overline{J_k^0 - J_k} = \lambda^2 \sum_{\nu\tau>0} \tau_k \cdot \tau \frac{\partial}{\partial J}\left(\frac{1}{\nu\tau} \sum_{\xi\eta} \Theta_{\xi\eta}^{\tau} \mathfrak{E}_{\xi\eta} \sum_{\xi\eta} \Theta_{\xi\eta}^{-\tau} \mathfrak{E}_{\xi\eta}\right). \tag{15}$$

In ähnlicher Weise erhalten wir weiter

$$\overline{(J_k^0 - J_k)(J_l^0 - J_l)} = 2\lambda^2 \sum_{\nu\tau>0} \tau_k \tau_l \frac{1}{(\nu\tau)^2} \sum_{\xi\eta} \Theta_{\xi\eta}^{\tau} \mathfrak{E}_{\xi\eta} \cdot \sum_{\xi\eta} \Theta_{\xi\eta}^{-\tau} \mathfrak{E}_{\xi\eta}. \tag{15'}$$

Es gelten also, wie nach (12), (15) und (15′) leicht nachzuprüfen ist, die für den Dipol bestehenden Beziehungen auch für den Quadrupol, nämlich

$$\overline{J_k^0 - J_k} = \frac{1}{2} \sum_l \frac{\partial}{\partial J_l} \overline{(J_k^0 - J_k)(J_l^0 - J_l)},$$

$$\overline{H_0(J^0) - H_0(J)} = \sum_k \nu_k \overline{J_k^0 - J_k} + \tfrac{1}{2} \sum_{kl} \nu_{kl} \overline{(J_k^0 - J_k)(J_l^0 - J_l)},$$

$$\overline{[H_0(J^0) - H_0(J)]^2} = \sum_{kl} \nu_k \nu_l \overline{(J_k^0 - J_k)(J_l^0 - J_l)},$$

was übrigens zu erwarten war.

§ 2. Veränderliches Feld. Für den Fall eines zeitlich veränderlichen Feldes $\mathfrak{E}(t)$, welches während eines Zeitabschnittes $t_0 \leqq t \leqq t_1$ wirkt, führen wir eine der Frequenzfunktion

$$e(\omega) = \int_{t_0}^{t_1} \mathfrak{E}(t)\, e^{-2\pi i \omega t}\, dt$$

ähnliche Funktion
$$\varepsilon_{\xi\eta}(\omega) = \int_{t_0}^{t_1} \mathfrak{E}_{\xi\eta}(t)\, e^{-2\pi i \omega t}\, dt \tag{1}$$

ein, wobei die Koeffizienten nach dem Fourierschen Lehrsatz folgendermaßen darzustellen sind:

$$\mathfrak{E}_{\xi\eta} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon_{\xi\eta}\, e^{2\pi i \omega t}\, d\omega. \tag{2}$$

Die Hamiltonsche Funktion wird dann bekanntlich durch

$$W = H + \frac{\partial S}{\partial t}$$

ersetzt und die Näherungsgleichungen lauten:

$$\left.\begin{aligned} W_0 &= H_0(J), \\ W_1 &= \sum_k \nu_k \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} + \frac{\partial S_1}{\partial t} + H_1(J, w^0), \\ W_2 &= \sum_k \nu_k \frac{\partial S_2}{\partial w_k^0} + \frac{\partial S_2}{\partial t} + \frac{1}{2} \sum_k \nu_{kl} \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} \frac{\partial S_1}{\partial w_l^0} \\ &\quad + \sum_k \frac{\partial H_1}{\partial J_k} \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Die zweite Gleichung kann man unter Berücksichtigung von (5), § 1 nach dem von P. Jordan[1]) angegebenen Verfahren durch den Ansatz

$$S_1^q = -\sum_\tau \sum_{\xi\eta} \Theta_{\xi\eta}^{\tau}\, e^{2\pi i \tau w^0} \int_{t_0}^{t} \mathfrak{E}_{\xi\eta}(t')\, e^{-2\pi i \nu \tau (t-t')}\, dt' \tag{4}$$

lösen. Die Wirkungsfunktion S_1 in (3) setzt sich aus (4) und dem bekannten Ausdruck für den Dipol, nämlich

$$S_1^d = -\sum_\tau \mathfrak{A}_\tau\, e^{2\pi i \tau w^0} \int_{t_0}^{t} \mathfrak{E}(t')\, e^{-2\pi i \nu \tau (t-t')}\, dt', \tag{4'}$$

zusammen.

§ 3. Die absorbierte Energie. Die vom System absorbierte Energie definieren wir als die vom äußeren Felde auf das System geleistete Arbeit, deren Änderung im Zeitintervall (t_0, t_1) durch

$$\Delta E^a = -e \int_{t_0}^{t_1} (\dot{\xi}\, \mathfrak{E}_\xi + \dot{\eta}\, \mathfrak{E}_\eta + \dot{\zeta}\, \mathfrak{E}_\zeta)\, dt \tag{1}$$

[1]) P. Jordan, ZS. f. Phys. 33, 506, 1925.

gegeben wird. Entwickeln wir nun $\mathfrak{E}$ nach den Koordinaten, so ist

$$\mathfrak{E}_\xi = \mathfrak{E}_\xi^0 + \frac{\partial \mathfrak{E}_\xi}{\partial \xi}\xi + \frac{\partial \mathfrak{E}_\xi}{\partial \eta}\eta + \frac{\partial \mathfrak{E}_\xi}{\partial \zeta}\zeta + \cdots$$

und entsprechend für $\mathfrak{E}_\eta$ und $\mathfrak{E}_\zeta$. Setzen wir diese Entwicklung in (1) ein, so erhalten wir

$$\Delta E^a = -e\int_{t_0}^{t_1}\Big(\frac{\partial \mathfrak{E}_\xi}{\partial \xi}\xi\dot{\xi} + \frac{\partial \mathfrak{E}_\eta}{\partial \eta}\eta\dot{\eta} + \frac{\partial \mathfrak{E}_\zeta}{\partial \zeta}\zeta\dot{\zeta} + \frac{\partial \mathfrak{E}_\eta}{\partial \zeta}\eta\dot{\zeta} + \frac{\partial \mathfrak{E}_\zeta}{\partial \eta}\dot{\eta}\zeta$$
$$+ \frac{\partial \mathfrak{E}_\xi}{\partial \zeta}\xi\dot{\zeta} + \frac{\partial \mathfrak{E}_\zeta}{\partial \xi}\dot{\xi}\zeta + \frac{\partial \mathfrak{E}_\zeta}{\partial \eta}\dot{\xi}\eta + \frac{\partial \mathfrak{E}_\eta}{\partial \xi}\xi\dot{\eta}\Big)dt,$$

welche unter Berücksichtigung von (3), § 1 sich auch schreiben läßt:

$$\Delta E^a = -\int_{t_0}^{t_1}\sum_{\xi\eta}\dot{\Theta}_{\xi\eta}\mathsf{E}_{\xi\eta}\,dt. \tag{2}$$

Ist das Feld konstant, so können wir die Integration ausführen, und wir erhalten dann die Änderung der Energie in Übereinstimmung mit (12), § 1. Für die Quadrupolmomente haben wir zu setzen

$$\Theta_{\xi\eta} = \Theta_{\xi\eta}^0 + \lambda\,\Theta_{\xi\eta}^{(1)} + \cdots, \tag{3}$$

wobei $\Theta_{\xi\eta}^{(1)}$ nach (10), § 1 mit Hinblick auf (4), § 2 die Form erhält:

$$\Theta_{\xi\eta}^{(1)} = 2\pi i\sum_\tau \tau\frac{\partial}{\partial J}\Big(\Theta_{\xi\eta}^\tau\sum_{\xi\eta}\Theta_{\xi\eta}^{-\tau}\int_{t_0}^{t} e^{2\pi i\nu\tau(t-t')}\mathsf{E}_{\xi\eta}(t')\,dt'\Big),$$

wobei die Mitteilung über die Phasen ausgeführt wurde.

Der Ausdruck in der Klammer ist symmetrisch in τ. Wir können also schreiben:

$$\Theta_{\xi\eta}^{(1)} = \pi i\sum_\tau \tau\frac{\partial}{\partial J}\Big(\Theta_{\xi\eta}^\tau\sum_{\xi\eta}\Theta_{\xi\eta}^{-\tau}\int_{t_0}^{t} e^{2\pi i\nu\tau(t-t')}\mathsf{E}_{\xi\eta}(t')\,dt'$$
$$-\Theta_{\xi\eta}^{-\tau}\sum_{\xi\eta}\Theta_{\xi\eta}^{\tau}\int_{t_0}^{t} e^{2\pi i\nu\tau(t-t')}\mathsf{E}_{\xi\eta}(t')\,dt'\Big).$$

Bilden wir nun die Ableitung nach der Zeit, so ist

$$\dot{\Theta}_{\xi\eta}^{(1)} = -2\pi^2\sum_\tau \tau\frac{\partial}{\partial J}\Big\{(\nu\tau)\Big(\Theta_{\xi\eta}^\tau e^{2\pi i\nu\tau t}\sum_{\xi\eta}\Theta_{\xi\eta}^{-\tau}\int_{t_0}^{t} e^{-2\pi i\nu\tau t'}\mathsf{E}_{\xi\eta}(t')\,dt'$$
$$+\Theta_{\xi\eta}^{-\tau}e^{-2\pi i\nu\tau t}\sum_{\xi\eta}\Theta_{\xi\eta}^{\tau}\int_{t_0}^{t} e^{2\pi i\nu\tau t'}\mathsf{E}_{\xi\eta}(t')\,dt'\Big)\Big\}.$$

Setzen wir diesen Ausdruck in (2) ein und behalten wir nur das Glied in λ^2, so folgt nach (3)

$$\overline{\Delta E^a} = 2\pi^2\lambda^2 \sum_\tau \tau \frac{\partial}{\partial J}\Big\{(\nu\tau)\int_{t_0}^{t_1} \frac{d}{dt}\Big(\int_{t_0}^{t} \sum_{\xi\eta} \Theta^\tau_{\xi\eta} e^{2\pi i\nu\tau t'} \epsilon_{\xi\eta}(t')\,dt'$$

$$\times \int_{t_0}^{t} \sum_{\xi\eta} \Theta^{-\tau}_{\xi\eta} e^{-2\pi i\nu\tau t'} \epsilon_{\xi\eta}(t')\,dt'\Big)dt\Big\}$$

$$= 2\pi^2\lambda^2 \sum_\tau \tau \frac{\partial}{\partial J}\Big\{(\nu\tau)\int_{t_0}^{t_1} \sum_{\xi\eta} \Theta^\tau_{\xi\eta} e^{2\pi i\nu\tau t'} \epsilon_{\xi\eta}(t')\,dt'$$

$$\times \int_{t_0}^{t_1} \sum_{\xi\eta} \Theta^{-\tau}_{\xi\eta} e^{-2\pi i\nu\tau t'} \epsilon_{\xi\eta}(t')\,dt'\Big\}$$

oder nach (2), § 2

$$\overline{\Delta E^a} = 4\pi^2\lambda^2 \sum_{\nu\tau>0} \tau \frac{\partial}{\partial J}\Big\{(\nu\tau)\sum_{\xi\eta}\Theta^\tau_{\xi\eta}\varepsilon_{\xi\eta}(-\nu\tau)\cdot\sum_{\xi\eta}\Theta^\tau_{\xi\eta}\varepsilon_{\xi\eta}(\nu\tau)\Big\}. \tag{4}$$

Noch einfacher erhält man für das Schwankungsquadrat

$$\overline{\Delta E^{a\,2}} = 8\pi^2\lambda^2 \sum_{\nu\tau>0} (\nu\tau)^2 \sum_{\xi\eta}\Theta^\tau_{\xi\eta}\varepsilon_{\xi\eta}(-\nu\tau)\sum_{\xi\eta}\Theta^{-\tau}_{\xi\eta}\varepsilon_{\xi\eta}(\nu\tau) \tag{5}$$

§ 4. Die Änderung der Wirkungsvariablen. Die Wirkungsvariablen J_k bleiben im Felde konstant, aber die J_k^0 werden bei der Wirkung des Feldes variabel. Das Feld bewirkt also eine Änderung der Wirkungsvariablen, die wir ausrechnen wollen. Diese Änderung ist offenbar gegeben durch

$$\Delta J_k^a = \lambda \left(\frac{\partial S_1}{\partial w_k^0}\right)_{t=t_1}. \tag{1}$$

Wir haben nach (4) § 2

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial w_k^0}\right)_{t=t_1} = -2\pi i \sum_\tau \sum_{\xi\eta} \Theta^\tau_{\xi\eta} e^{2\pi i\tau w^0}\tau_k \int_{t_0}^{t_1} e^{-2\pi i\nu\tau(t_1-t')}\epsilon_{\xi\eta}(t')\,dt'$$

und nach (14) § 1 bzw. (4) § 2

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial w_k^0}\right)_{t=t_1} = 4\pi^2\lambda \sum_\tau \sum_{\xi\eta} \Theta^\tau_{\xi\eta} e^{2\pi i\tau w}\tau_k \int_{t_0}^{t_1} e^{-2\pi i\nu\tau(t_1-t')}\epsilon_{\xi\eta}(t')\,dt'$$

$$\times \sum_\sigma \sigma \frac{\partial}{\partial J}\left(\sum_{\xi\eta}\Theta^\sigma_{\xi\eta} e^{2\pi i\sigma w}\int_{t_0}^{t_1} e^{-2\pi i\nu\sigma(t_1-t')}\epsilon_{\xi\eta}(t')\,dt'\right).$$

Bilden wir nun den Mittelwert über die Phasen, d. h. $\sigma = -\tau$, setzen und berücksichtigen wir wieder die Relation (1), § 2, so ergibt sich

$$\overline{\Delta J_k^a} = 4\pi^2 \lambda^2 \sum_{\nu\tau>0} \tau_k \cdot \tau \frac{\partial}{\partial J}\Big(\sum_{\xi\eta} \Theta_{\xi\eta}^{\tau} e_{\xi\eta}(-\nu\tau) \sum_{\xi\eta} \Theta_{\xi\eta}^{-\tau} e_{\xi\eta}(\nu\tau)\Big). \quad (2)$$

Aus (1) folgt weiter

$$\Delta J_k^a \cdot \Delta J_l^a = \lambda^2 \left(\frac{\partial S_1}{\partial w_k^0}\right)_{t=t_1} \left(\frac{\partial S_1}{\partial w_l^0}\right)_{t=t_1}.$$

In derselben Weise wie oben erhält man

$$\overline{\Delta J_k^a \cdot \Delta J_l^a} = 8\pi^2 \lambda^2 \sum_{\nu\tau>0} \tau_k \tau_l \sum_{\xi\eta} \Theta_{\xi\eta}^{\tau} \varepsilon_{\xi\eta}(-\nu\tau) \sum_{\xi\eta} \Theta_{\xi\eta}^{-\tau} \varepsilon_{\xi\eta}(\nu\tau). \quad (3)$$

Wir bemerken, daß jetzt genau so wie beim konstanten Feld $\mathfrak{E}$ zwischen den oben erhaltenen Größen die Beziehungen

$$\overline{\Delta J_k^a} = \frac{1}{2} \sum_l \frac{\partial}{\partial J_l} \overline{\Delta J_k^a \cdot \Delta J_l^a},$$

$$\overline{\Delta E^a} = \sum_k \nu_k \overline{\Delta J_k^a} = \frac{1}{2} \sum_{kl} \nu_{kl} \overline{\Delta J_k^a \cdot \Delta J_l^a},$$

$$\overline{\Delta E^{a2}} = \sum \nu_k \nu_l \cdot \overline{\Delta J_k^a \cdot \Delta J_l^a}$$

bestehen, was als eine Prüfung der bis jetzt durchgeführten Rechnungen anzusehen ist.

§ 5. Adiabatische Prozesse. Bekanntlich sind die Quantensprünge nur durch den nichtadiabatischen Anteil, der sogenannten „Schüttelwirkung des Feldes“ verursacht.

Wir können, um diesen Anteil zu erhalten, die der Frequenzfunktion ähnliche Funktion $\varepsilon_{\xi\eta}$ offenbar in der folgenden Form

$$\varepsilon_{\xi\eta}(\omega) = -\epsilon_{\xi\eta} \frac{e^{-2\pi i\omega T}}{2\pi i\omega} + \frac{A(T)}{T}$$

schreiben. Dabei ist $A(T)$ eine Funktion, welche für $T \to \infty$ endlich bleibt. Die in unseren Formeln vorkommenden Größen lassen sich dann folgendermaßen ausdrücken:

$$\Theta_{\xi\eta}^{\tau} \varepsilon_{\xi\eta}(-\nu\tau) = -\Theta_{\xi\eta}^{\tau} \epsilon_{\xi\eta} \frac{e^{2\pi i(-\nu\tau)T}}{2\pi i(-\nu\tau)} + \frac{A'(T)}{T},$$

$$\Theta_{\xi\eta}^{-\tau} \varepsilon_{\xi\eta}(\nu\tau) = -\Theta_{\xi\eta}^{-\tau} \epsilon_{\xi\eta} \frac{e^{2\pi i(\nu\tau)T}}{2\pi i(\nu\tau)} + \frac{A''(T)}{T}.$$

Die Funktionen $A'(T)$ und $A''(T)$ bleiben für $T \to \infty$ wiederum endlich.

Nun erhalten wir als Schüttelwirkung des Feldes für den Fall des Quadrupols

$$\left.\begin{aligned}\Phi_\tau(J) = 4\pi^2 \sum_{\xi\eta} \Theta^\tau_{\xi\eta}\, \varepsilon_{\xi\eta}(\nu\tau) \sum_{\xi\eta} \Theta^{-\tau}_{\xi\eta}\, \varepsilon_{\xi\eta}(\nu\tau) \\ - \frac{1}{(\nu\tau)^2} \sum_{\xi\eta} \Theta^\tau_{\xi\eta}\, \epsilon_{\xi\eta} \sum_{\xi\eta} \Theta^{-\tau}_{\xi\eta}\, \epsilon_{\xi\eta}\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Es läßt sich also genau wie beim Dipol die Größe

$$\varphi_\tau(J) = \frac{d}{dt} \Phi_\tau(J) \quad (2)$$

eindeutig definieren.

Die für den Dipol bestehenden Beziehungen bleiben hier aufrecht erhalten. Es ist nämlich

$$\left.\begin{aligned}\overline{\delta J^a_k} &= \sum_{\nu\tau>0} \tau_k \tau \frac{\partial}{\partial J} \varphi_\tau(J)\,\delta t, \\ \overline{\delta J^a_k \cdot \delta J^a_l} &= 2 \sum_{\nu\tau>0} \tau_k \tau_l\, \varphi_\tau(J)\,\delta t, \\ \overline{\delta E^a} &= \sum_{\nu\tau>0} \tau \frac{\partial}{\partial J} [(\nu\tau)\,\varphi_\tau(J)]\,\delta t, \\ \overline{\delta E^{a2}} &= 2 \sum_{\nu\tau>0} (\nu\tau)^2\, \varphi_\tau(J)\,\delta t, \\ \overline{\delta J^a_k} &= \frac{1}{2} \sum_l \frac{\partial}{\partial J_l} \overline{\delta J^a_k \cdot \delta J^a_l}, \\ \overline{\delta E^a} &= \sum_k \nu_k \overline{\delta J^a_k} + \tfrac{1}{2} \sum_{kl} \nu_{kl} \overline{\delta J^a_k \cdot \delta J^a_l}, \\ \overline{\delta E^{a2}} &= \sum_{kl} \nu_k \nu^l\, \overline{\delta J^a_k \cdot \delta J^a_l},\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

wobei δf durch die Relation

$$\frac{d}{dt}(\Delta f - \Delta f_{\text{adiab.}}) = \frac{\delta f}{\delta t}$$

erklärt ist. Diese Ausdrücke haben eine für den quantentheoretischen Ansatz geeignete Form, wie wir später sehen werden.

§ 6. Die spontane Emission. Es sei $\mathfrak{s}(\xi, \eta, \zeta)$, $\mathfrak{r}(x, y, z)$ der vom Nullpunkt des Koordinatensystems zum Elektron[1]) bzw. zum Aufpunkt und $\mathfrak{r}'$ der vom Elektron zum Aufpunkt hinweisende Vektor. $\mathfrak{p}$ sei das elektrische Dipolmoment.

[1]) In den Ausdrücken für $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ soll man über alle Elektronen summiert denken.

Die Ausstrahlung eines Dipols wird aus dem Hertzschen Vektor[1])

$$\mathfrak{Z} = \frac{\mathfrak{p}\left(t - \frac{r'}{c}\right)}{r'}$$

in bekannter Weise erhalten. Damit wir aber zu der spontanen Ausstrahlung eines Quadrupols übergehen, entwickeln wir die in dem Hertzschen Vektor vorkommenden Größen nach Potenzen von $\frac{\mathfrak{s}}{\mathfrak{r}}$. Es ist

$$r' = r - \frac{1}{r}(\mathfrak{s}\,\mathfrak{r}) + \cdots; \quad \frac{1}{r'} = \frac{1}{r} - \left(\mathfrak{s} \operatorname{grad} \frac{1}{\mathfrak{r}}\right) + \cdots;$$

$$\mathfrak{p}\left(t - \frac{r'}{c}\right) = \mathfrak{p}\left(t - \frac{r}{c}\right) + \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{p}}\left(t - \frac{r}{c}\right)\frac{(\mathfrak{s}\,\mathfrak{r})}{r} + \cdots.$$

In der folgenden Rechnung werden wir ausschließlich die Glieder von der Größenordnung $1/r$ behalten, weil nur diese Glieder zu der Emission beitragen. Es folgt dann

$$\mathfrak{Z} = \dot{\mathfrak{p}}\left(t - \frac{r}{c}\right)\frac{(\mathfrak{s}\,\mathfrak{r})}{c\,r^2}.$$

Das Vektorpotential wird dann

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{Z}} = \frac{1}{c^2 r^2}\left\{\ddot{\mathfrak{p}}(\mathfrak{s}\,\mathfrak{r}) + \dot{\mathfrak{p}}(\dot{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{r})\right\}.$$

Um die magnetische Feldstärke

$$\mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A}$$

zu berechnen, beachten wir, daß

$$\operatorname{rot}\left\{\ddot{\mathfrak{p}}\frac{(\mathfrak{s}\,\mathfrak{r})}{r^2}\right\} = \frac{1}{c\,r^3}\left\{(\mathfrak{s}\,\mathfrak{r})[\dddot{\mathfrak{p}}\,\mathfrak{r}] + (\dot{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{r})[\ddot{\mathfrak{p}}\,\mathfrak{r}]\right\}$$

und

$$\operatorname{rot}\left\{\dot{\mathfrak{p}}\frac{(\dot{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{r})}{r^2}\right\} = \frac{1}{c\,r^3}\left\{(\dot{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{r})[\ddot{\mathfrak{p}}\,\mathfrak{r}] + (\ddot{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{r})[\dot{\mathfrak{p}}\,\mathfrak{r}]\right\}$$

ist. Es folgt daraus

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{c^3 r^3}\left\{(\mathfrak{s}\,\mathfrak{r})[\dddot{\mathfrak{p}}\,\mathfrak{r}] + 2(\dot{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{r})[\ddot{\mathfrak{p}}\,\mathfrak{r}] + (\ddot{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{r})[\dot{\mathfrak{p}}\,\mathfrak{r}]\right\}. \tag{1}$$

Die elektrische Feldstärke ist gegeben durch

$$\mathfrak{E} = \operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{Z} - \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{A}}.$$

---

[1]) M. Abraham, Theorie der Elektrizität und des Magnetismus 2, 60, 3. Aufl.

Wir erhalten in derselben Näherung

$$\operatorname{div} \frac{(\mathfrak{s}\,\mathfrak{r})}{r^2}\,\dot{\mathfrak{p}} = -\frac{1}{c\,r^3}\left\{(\mathfrak{s}\,\mathfrak{r})(\mathfrak{r}\,\ddot{\mathfrak{p}}) + (\dot{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{r})(\mathfrak{s}\,\dot{\mathfrak{p}})\right\},$$

$$\operatorname{grad}\operatorname{div} \frac{(\mathfrak{s}\,\mathfrak{r})}{r^2}\,\dot{\mathfrak{p}} = \frac{r}{c\,r^4}\left\{(\mathfrak{s}\,\mathfrak{r})(\mathfrak{r}\,\dddot{\mathfrak{p}}) + 2(\dot{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{r})(\mathfrak{r}\,\ddot{\mathfrak{p}}) + (\ddot{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{r})(\mathfrak{r}\,\dot{\mathfrak{p}})\right\},$$

$$\dot{\mathfrak{A}} = \frac{1}{c^2\,r^2}\left\{(\mathfrak{s}\,\mathfrak{r})\,\dddot{\mathfrak{p}} + 2(\dot{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{r})\,\ddot{\mathfrak{p}} + (\ddot{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{r})\,\dot{\mathfrak{p}}\right\}.$$

Benutzt man nun die bekannte Vektorrelation

$$[\mathfrak{A}\,[\mathfrak{B}\,\mathfrak{C}]] = \mathfrak{B}\,(\mathfrak{A}\,\mathfrak{C}) - \mathfrak{C}\,(\mathfrak{A}\,\mathfrak{B}),$$

so erhält man

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{c^3\,r^4}\left\{(\mathfrak{s}\,\mathfrak{r})\left[\mathfrak{r}\,[\mathfrak{r}\,\dddot{\mathfrak{p}}]\right] + 2(\dot{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{r})\left[\mathfrak{r}\,[\mathfrak{r}\,\ddot{\mathfrak{p}}]\right] + (\ddot{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{r})\left[\mathfrak{r}\,[\mathfrak{r}\,\dot{\mathfrak{p}}]\right]\right\}. \tag{2}$$

Der Poyntingsche Strahlungsvektor

$$\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi}\,[\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}]$$

wird dann nach (1) und (2)

$$|\mathfrak{S}| = \frac{\sin^2\vartheta\,\cos^2\vartheta}{4\pi\,c^5\,r^2}\left\{(\mathfrak{s}\,\dddot{\mathfrak{p}})^2 + 9(\dot{\mathfrak{s}}\,\ddot{\mathfrak{p}})^2 + 4(\mathfrak{s}\,\ddot{\mathfrak{p}})(\dot{\mathfrak{s}}\,\ddot{\mathfrak{p}})\right\},$$

wenn man den Oszillator als linear annimmt, was übrigens keine Einschränkung der Allgemeinheit ist, weil man bekanntlich jeden Oszillator auf solche reduzieren kann.

Nun ist aber der Ausdruck in der großen Klammer gerade

$$\frac{1}{4}\,(\dddot{\Theta}_\xi + \dddot{\Theta}_\eta + \dddot{\Theta}_\zeta)^2,$$

wobei die Größen Θ die Quadrupolmomente (3), § 1 sind. Wir erhalten also für die Ausstrahlung in einer Richtung

$$|\mathfrak{S}| = \frac{\sin^2\vartheta\,\cos^2\vartheta}{14\pi\,c^5\,r^2}\,(\dddot{\Theta}_\xi + \dddot{\Theta}_\eta + \dddot{\Theta}_\zeta)^2$$

und durch Integration über eine Kugel vom Radius r die Gesamtemission

$$S = \frac{1}{30\,c^5}\Big(\sum_\xi \dddot{\Theta}_\xi\Big)^2. \tag{3}$$

Setzen wir nun für die Quadrupolmomente die Fourierentwicklungen aus (6), § 1 ein, so wird

$$S = -\frac{32\,\pi^6}{15\,c^5}\sum_\tau (\nu\,\tau)^3 \sum_\xi \Theta_\xi^\tau \sum_\sigma (\nu\,\sigma)^3 \sum_\xi \Theta_\xi^\sigma\, e^{2\pi i(\tau+\sigma)w^0}.$$

Der Mittelwert der ausgesandten Energie, die infolge dieser Ausstrahlung entsteht, ergibt sich aus der Beziehung

$$\frac{d E^e}{d t} = - S,$$

welche die Abnahme der Energie durch Emission darstellt. Es folgt also nach Mittelung über die Phasen

$$\overline{\delta E^e} = - \frac{64 \pi^6}{15 c^5} \sum_{\nu \tau > 0} (\nu \tau)^6 \sum_{\xi} \Theta_{\xi}^{\tau} \cdot \sum_{\xi} \Theta_{\xi}^{-\tau} \cdot \delta t. \tag{4}$$

Wie wir später sehen werden (§ 12), ist diese vom Quadrupol ausgesandte Energie sehr klein im Vergleich zu der in derselben Zeit vom Dipol ausgestrahlten.

Durch Emission werden die Wirkungsvariablen Änderungen erfahren. Um sie zu berechnen, müssen wir zuerst die von dieser Ausstrahlung hervorgerufene dämpfende Kraft berechnen. Die dämpfende Kraft $e \mathfrak{E}^e$ steht zu der Ausstrahlung in der Beziehung

$$\int_{t_0}^{t_1} (\dot{\mathfrak{p}} \mathfrak{E}^e) \, d t = \int_{t_0}^{t} S \, d t.$$

Diese Relation besagt, daß die Arbeitsleistung dieser Kraft im Zeitintervall (t_0, t_1) auf das Elektron gleich dem Energieverlust ist. Durch wiederholte partielle Integration des Ausdrucks (3) erhalten wir

$$\mathfrak{E}^e = \frac{1}{15 c^5} \mathfrak{s} \sum_{\xi} \theta_{\xi}^{(5)},$$

wobei der Index (5) die fünfte Ableitung nach der Zeit andeutet. Es folgt ferner nach (6), § 1

$$E^e = - \frac{64 \pi^5 i}{15 c^5} \mathfrak{s} \sum_{\nu \tau > 0} (\nu \tau)^5 \sum_{\xi} \Theta_{\xi}^{\tau} e^{2 \pi i \tau w^0};$$

daraus ergibt sich nach (3), § 1

$$\epsilon_{\xi} = - \frac{32 \pi^5 i}{15 c^5} \sum_{\nu \tau > 0} (\nu \tau)^5 \sum_{\xi} \Theta_{\xi}^{\tau} e^{2 \pi i \tau w^0}.$$

Die der Frequenzfunktion entsprechende Funktion ε_{ξ} erhalten wir dann aus (1), § 2, nämlich

$$\varepsilon_{\xi} = - \frac{32 \pi^5 i}{15 c^5} \sum_{\nu \tau > 0} (\nu \tau)^5 \sum_{\xi} \Theta_{\xi}^{\tau} e^{2 \pi i \tau \delta} \int_{t_0}^{t_1} e^{-2 \pi i \nu (\tau + \sigma) t} \, d t. \tag{5}$$

Die Änderungen der Wirkungsvariablen durch Emission werden dann folgendermaßen zu berechnen sein. Es ist nach (1), § 4

$$\Delta J_k^e = \lambda \left(\frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} \right)_{t = t_1}$$

oder nach (4), § 2 und (6), § 1

$$\varDelta J_k^e = -2\pi i \lambda \sum_\sigma \sum_\xi \Theta_\xi^\sigma \cdot \sigma_k \cdot \varepsilon_\xi(\nu\sigma)\, e^{2\pi i \sigma \delta}.$$

Setzen wir nun hier den Wert (5) ein, so erhalten wir nach Mittelung über die Phasen

$$\overline{\delta J_k^l} = -\frac{64\pi^6}{15c^5} \sum_{\nu\tau>0} \tau_k (\nu\tau)^6 \sum_\xi \Theta_\xi^\tau \sum_\xi \Theta_\xi^{-\tau} \cdot \delta t. \qquad (6)$$

Es ist leicht nachzuprüfen, daß zwischen den in diesem Paragraphen berechneten Größen die für den Dipol gültige Relation

$$\overline{\delta E^e} = \sum_k \nu_k \overline{\delta J_k^e}$$

aufrechterhalten bleibt.

2. Kapitel. Quantentheoretischer Teil.

§ 7. **Die Übergangswahrscheinlichkeiten.** Wie wir schon in der Einleitung auseinandergesetzt haben, sind die Quantengesetze durch Korrespondenzbetrachtungen aus den klassisch berechneten Größen abzuleiten. Die Quantengesetze werden dadurch gewonnen, daß man die Ausdrücke der Übergangswahrscheinlichkeiten aufzustellen versucht.

Gemäß den allgemeinen, von Einstein begründeten Vorstellungen müssen mit der Strahlung zweierlei Arten von Übergängen im Atom, nämlich spontane und durch Strahlung erzwungene, welche von Wahrscheinlichkeitsgesetzen geregelt werden und die für große Quantenzahlen in die klassischen Gesetze übergehen sollen, verknüpft sein.

Definieren wir also eine Wahrscheinlichkeit $\Theta_\tau(J) \cdot \delta t$ dafür, daß ein spontaner Übergang vom Zustande J in den Zustand $J - \tau h$ innerhalb eines Zeitintervalls $t_1 - t_0 = \delta t$ stattfindet. Die Wahrscheinlichkeit eines durch Strahlung erzwungenen Übergangs innerhalb δt soll für den Übergang nach oben $\varphi_\tau^+(J)\,\delta t$ und für den Übergang nach unten $\varphi_\tau^-(J)\,\delta t$ sein.

Den in den klassischen Beziehungen vorkommenden tensoriellen Größen $\Theta_{\xi\eta}^\tau$ werden korrespondenzmäßig in der Quantentheorie Quantentensoren, die wir mit ${}^+\Theta_{\xi\eta}^\tau$ für Sprünge nach oben und mit ${}^-\Theta_{\xi\eta}^\tau$ für Sprünge nach unten bezeichnen wollen, entsprechen.

Um den Zusammenhang zwischen diesen Tensoren und den Sprungwahrscheinlichkeiten zu finden, betrachten wir einen spontanen Übergang $J \longrightarrow J - \tau h$. Es ist klar, daß dann

$$\overline{\delta J_k^e} = -\sum \tau_k h\, \Theta_\tau(J)\, \delta t$$

ist. Vergleichen wir diesen Wert mit (6), § 6, so ergibt sich

$$h\,\Theta_\tau = \frac{64\,\pi^6}{15\,c^5}\,(\nu_\tau^-)^5 \cdot \sum_\xi {}^-\Theta_\xi^\tau \cdot \sum_\xi {}^-\Theta_\xi^\tau. \tag{1}$$

Für die erzwungenen Übergänge erwähnen wir, daß nur die Schüttelwirkung des Feldes einen solchen hervorrufen kann. Wir setzen dann mit Rücksicht auf (1), § 5

$$\begin{aligned} h^2 \Phi_\tau^\pm (J) = {} & 4\,\pi^2 \sum_{\xi\eta} {}^\pm\Theta_{\xi\eta}^\tau \cdot \varepsilon_{\xi\eta}\left(-\nu_\tau^\pm\right) \sum_{\xi\eta} {}^\pm\Theta_{\tau\eta}^{-\tau}\, \varepsilon_{\xi\eta}\left(\nu_\tau^\pm\right) \\ & - \frac{1}{\left(\nu_\tau^\pm\right)^2} \sum_{\xi\eta} {}^\pm\Theta_{\xi\eta}^\tau\, \epsilon_{\xi\eta} \sum_{\xi\eta} {}^\pm\Theta_{\xi\eta}^{-\tau}\, \epsilon_{\xi\eta}. \end{aligned} \tag{2}$$

Daraus läßt sich die Funktion

$$\varphi_\tau^\pm (J) = \frac{d}{dt}\,\Phi_\tau^\pm (J) \tag{3}$$

eindeutig definieren.

§ 8. **Korrespondenz zwischen den klassischen und den quantentheoretischen Zustandsgrößen.** In der von uns zitierten Arbeit definieren Born und Jordan[1]) die mittlere Änderung einer Zustandsgröße f mittels der Beziehungen (die wir für unseren Fall umschreiben)

$$\overline{\delta f^e} = \sum f_\tau^- (J)\, \Theta_\tau (J)\, \delta t \tag{1}$$

für den spontanen Übergang und

$$\overline{\delta f^a} = \left\{ \begin{array}{l} 2 \sum \nabla_\tau^- \left(f_\tau^+ (J)\, \varphi_\tau^+ (J)\right) \delta t \\ 2 \sum \nabla_\tau^+ \left(f_\tau^- (J)\, \varphi_\tau^- (J)\right) \delta t \end{array} \right. \tag{2 a}$$

bzw.

$$\overline{\delta f^a} = \left\{ \begin{array}{l} h \sum \Delta_\tau^- \left(f_\tau^+ (J)\, \varphi_\tau^+ (J)\right) \delta t \\ -h \sum \Delta_\tau^+ \left(f_\tau^- (J)\, \varphi_\tau^- (J)\right) \delta t \end{array} \right. \tag{2 b}$$

für die erzwungenen Übergänge. Dabei bedeuten die Symbole Δ und ∇ die „ersten Differenzen nach unten und nach oben", nämlich

$$\Delta_\tau^+ f(J) = \frac{1}{h}\left(f(J + \tau h) - f(J)\right),$$

$$\Delta_\tau^- f(J) = \frac{1}{h}\left(f(J) - f(J - \tau h)\right)$$

bzw. die „τ-Mittelwerte nach unten und nach oben", nämlich

$$\nabla_\tau^+ f(J) = \frac{1}{2}\left(f(J + \tau h) + f(J)\right),$$

$$\nabla_\tau^- f(J) = \frac{1}{2}\left(f(J) + f(J - \tau h)\right).$$

[1]) l. c. S. 495.

Mit Hilfe dieser Beziehungen können wir die Quantengesetze aufstellen, d. h. die Ausdrücke berechnen, welche an die Stelle der klassisch gefundenen Werte für die Energie- und Impulsänderung quantentheoretisch zu setzen sind.

Für die spontan ausgestrahlte Energie haben wir

$$f_\tau^{\pm}(J) = \pm h \nu_\tau^{\pm}.$$

Es folgt nach (1)

$$\overline{\delta E^e{}_{\mathrm{qu}}} = -h \sum \nu_\tau^- \Theta_\tau(J)\,\delta t$$

oder mit Berücksichtigung von (1), § 7

$$\overline{\delta E^e{}_{\mathrm{qu}}} = -\frac{64\,\pi^6}{15\,c^5} \sum (\nu_\tau^-)^6 \sum_\xi {}^-\Theta_\xi^\tau \sum_\xi {}^-\Theta_\xi^{-\tau}\,\delta t$$

in Korrespondenz zu dem klassischen Werte (4), § 6

$$\overline{\delta E^e{}_{\mathrm{kl}}} = -\frac{64\,\pi^6}{15\,c^5} \sum_{\nu\tau>0} (\nu\,\tau)^6 \sum_\xi \Theta_\xi^\tau \sum_\xi \Theta_\xi^{-\tau}\,.\,\delta t.$$

Für die Änderung der Quantenzahlen bei der Emission haben wir

$$f_\tau^{\pm}(J) = \pm h\,\tau_k$$

zu setzen, also nach (1)

$$\overline{\delta J^e_{k\,\mathrm{qu}}} = -h \sum \tau_k \Theta_\tau(J)\,\delta t,$$

und mit Hinblick auf (1), § 7

$$\overline{\delta J^e_{k\,\mathrm{qu}}} = -\frac{64\,\pi^6}{15\,c^5} \sum \tau_k (\nu_\tau^-)^5 \sum_\xi {}^-\Theta_\xi^\tau \sum_\xi {}^-\Theta_\xi^{-\tau}\,\delta t$$

in Korrespondenz mit (6), § 6

$$\overline{\delta J^e_{k\,\mathrm{kl}}} = -\frac{64\,\pi^6}{15\,c^5} \sum_{\nu\tau>0} \tau_k (\nu\,\tau)^5 \sum_\xi \Theta_\xi^\tau \sum_\xi \Theta_\xi^{-\tau}\,\delta t.$$

Für die absorbierte Energie haben wir

$$f_\tau^{\pm}(J) = \pm h\,\nu_\tau^{\pm}.$$

Es folgt dann nach (2 b)

$$\overline{\delta E^a{}_{\mathrm{qu}}} = \begin{cases} h^2 \sum \Delta_\tau^- \left(\nu_\tau^+ \varphi_\tau^+(J)\right)\delta t \\ h^2 \sum \Delta_\tau^+ \left(\nu_\tau^- \varphi_\tau^-(J)\right)\delta t, \end{cases}$$

und die entsprechende klassische Formel lautet nach (3), § 5

$$\overline{\delta E^a{}_{\mathrm{kl}}} = \sum_{\nu\tau>0} \tau \frac{\partial}{\partial J}\left((\nu\,\tau)\,\varphi_\tau(J)\right)\delta t.$$

Die Größen $\varphi_\tau^{\pm}$ und φ_τ sind aus (3), § 7 bzw. (2), § 5 ersetzt zu denken.

Für das Schwankungsquadrat der absorbierten Energie haben wir

$$f_\tau^{\pm}(J) = h^2 \left(\nu_\tau^{\pm}\right)^2.$$

Wir erhalten dann nach (2 a)

$$\overline{\delta E^{a\,2}}_{\rm qu} = \begin{cases} 2\,h^2 \sum \nabla_\tau^- \left((\nu_\tau^+)^2\, \varphi_\tau^+(J)\right) \delta t \\ 2\,h^2 \sum \nabla_\tau^+ \left((\nu_\tau^-)^2\, \varphi_\tau^-(J)\right) \delta t. \end{cases}$$

in Korrespondenz mit dem klassischen Ausdruck (3), § 5

$$\overline{\delta E^{a\,2}}_{\rm kl} = 2 \sum_{\nu\tau > 0} (\nu\,\tau)^2\, \varphi_\tau(J)\, \delta t.$$

In genau derselben Weise erhalten wir ferner quantentheoretische Beziehungen für die Änderungen der Wirkungsvariablen bei der Absorption. Wir haben nämlich für die Änderung von J_k zu setzen:

$$f_k^{\pm}(J) = \pm h\,\tau_k.$$

Es folgt nach (2 b)

$$\overline{\delta J^a_k}_{\rm qu} = \begin{cases} h^2 \sum \tau_k\, \Delta_\tau^- \left(\varphi_\tau^+(J)\right) \delta t \\ h^2 \sum \tau_k\, \Delta_\tau^+ \left(\varphi_\tau^-(J)\right) \delta t, \end{cases}$$

und der klassische Ausdruck ist nach (3), § 5

$$\overline{\delta J^a_k}_{\rm kl} = \sum_{\nu\tau > 0} \tau_k\, \tau\, \frac{\partial}{\partial J}\, \varphi_\tau(J)\, \delta t.$$

Ebenso erhalten wir

$$\overline{\delta J^a_k\, \delta J^a_l} = \begin{cases} 2\,h^2 \sum \tau_k\, \tau_l\, \nabla_\tau^- \left(\varphi_\tau^+(J)\right) \delta t \\ 2\,h^2 \sum \tau_k\, \tau_l\, \nabla_\tau^+ \left(\varphi_\tau^-(J)\right) \delta t \end{cases}$$

in Korrespondenz mit (3), § 5

$$\overline{\delta J^a_k\,.\,\delta J^a_l}_{\rm kl} = 2 \sum \tau_k\, \tau_l\, \varphi_\tau(J)\, \delta t.$$

Es tritt deutlich hervor die Zuordnung zwischen den klassischen Differentialoperationen

$$\tau\, \frac{\partial}{\partial J}\, f(J) \qquad \text{bzw.} \qquad f(J)$$

und den quantentheoretischen Differenzenoperationen

$$\Delta_\tau^{\pm} f(J) \qquad \text{bzw.} \qquad \nabla_\tau^{\pm} f(J).$$

3. Kapitel. Prüfung der Resultate.

Wir wollen in diesem Kapitel die von uns gefundenen Werte für die Sprungwahrscheinlichkeiten sowie die erhaltenen Quantengesetze dadurch einer Prüfung unterwerfen, daß wir daraus zuerst das Planck sche Verteilungsgesetz für die Energiedichte ableiten und außerdem einige Folgerungen ziehen, die der Erfahrung nicht zu widersprechen scheinen.

§ 9. **Das Strahlungsgleichgewicht.** Aus der quantentheoretischen Fassung der Fokkerschen Differentialgleichung folgt, wie Born

und **Jordan** gezeigt haben, die bekannte **Einsteinsche** Relation, welche die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen Strahlung und Atomenergie darstellt. Wir schreiben sie so um, daß wir die Sprungwahrscheinlichkeiten für das Quadrupolmodell einführen. Es muß nämlich die Beziehung bestehen:

$$N(J)\,\Theta_\tau(J) + h\,\varphi_\tau^-(J)\,\Delta_\tau^-\,N(J) = 0. \tag{1}$$

Hierbei bedeutet $N(J)$ die Anzahl der Atome im Zustande J.

Nach (1), § 7 ist

$$\Theta_\tau = \frac{64\,\pi^6}{15\,c^6 h}\,(\nu_\tau^-)^5 \sum_\xi {}^-\Theta_\xi^\tau \sum_\xi {}^-\Theta_\xi^{-\tau} \tag{2}$$

und nach (2) und (3), § 7

$$\varphi_\tau^-(J) = \frac{4\pi^2}{h^2}\frac{d}{dt}\sum_\xi {}^-\Theta_\xi^\tau\,\varepsilon_\xi(-\nu_\tau^-)\sum_\xi {}^-\Theta_\xi^{-\tau}\,\varepsilon_\xi(\nu_\tau^-),$$

da die Momentanwerte des elektrischen Feldes und seines Gradienten von der Zeit unabhängig sind. Wir haben nur die Glieder behalten, die dem Hauptachsensystem des elektrischen Feldes entsprechen.

Für inkohärente Lichtstrahlen haben wir

$$\frac{1}{3}\sum_\xi \varepsilon_\xi(-\nu_\tau^-)\,\varepsilon_\xi(\nu_\tau^-) = \varepsilon_\xi(-\nu_\tau^-)\,\varepsilon_\xi(\nu_\tau^-) = \varepsilon_\eta(-\nu_\tau^-)\,\varepsilon_\eta(\nu_\tau^-)$$
$$= \varepsilon_\zeta(-\nu_\tau^-)\,\varepsilon_\zeta(\nu_\tau^-) = \varepsilon_\eta(-\nu_\tau^-)\,\varepsilon_\zeta(\nu_\tau^-) = \cdots$$

Wir können dann den Ausdruck für $\varphi_\tau^-(J)$ unter Abtrennung der von der Zeit abhängigen Glieder also auch schreiben:

$$\varphi_\tau^-(J) = \frac{4\pi^2}{3\,h^2}\sum_\xi {}^-\Theta_\xi^\tau \sum_\xi {}^-\Theta_\xi^{-\tau}\,\frac{d}{dt}\sum_\xi \varepsilon_\xi(-\nu_\tau^-)\,\varepsilon_\xi(\nu_\tau^-) \tag{3}$$

Um zu der Formel der Energieverteilung zu gelangen, müssen wir die Energiedichte u des elektromagnetischen Feldes in Betracht ziehen. Diese Größe, als Funktion des Ortes betrachtet, ergibt:

$$u = u_d + u_q + \cdots,$$

wobei

$$u_q = \frac{1}{2}\sum_{\xi\eta}\frac{\partial^2 u}{\partial\xi\,\partial\eta}\,\xi\,\eta$$

das Quadrupolglied ist. Integriert über eine Kugel vom Radius eins, ergibt pro Volumeneinheit:

$$u_q = \frac{1}{6}\left\{\left(\frac{\partial^2 u}{\partial\xi^2}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial\eta^2}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial\zeta^2}\right)_0\right\}. \tag{4}$$

Nun ist andererseits als Funktion der Zeit betrachtet,

$$u\left(t - \frac{r}{c} + \frac{s\cos\vartheta}{c}\right) = u^0 + u^{(1)} + \frac{1}{2}\frac{d^2 u}{dt^2}\frac{s^2}{c^2}\cos^2\vartheta. \tag{5}$$

Wir haben aber
$$\frac{d^2 u}{dt^2} = \sum_{\xi\eta} \frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} \dot{\xi} \dot{\eta}.$$

Da es sich hier um die monochromatische Dichte handelt, so erhalten wir nach (3) und (6), § 1
$$\dot{\xi}_\tau = \xi_\tau (\nu \tau \pi i)$$
und es folgt
$$\frac{d^2 u}{dt^2} = \pi^2 (\nu \tau)^2 \sum_{\xi\eta} \frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} \xi \eta.$$

Setzen wir diesen Wert in (5) ein und integrieren wir über eine Kugel vom Radius Eins, so wird pro Volumeneinheit das letzte Glied gleich
$$\frac{2\pi^2 (\nu\tau)^2}{15 c^2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \zeta^2}\right)_0 \right\} s^2$$
oder nach (4) gleich
$$\frac{4\pi^2}{5 c^2} (\nu\tau)^2 s^2 u_q \tag{6}$$
sein. Bekanntlich ist die Energie im elektromagnetischen Felde gegeben durch
$$u = \frac{1}{4\pi} \mathfrak{E}^2, \tag{7}$$
wenn $\mathfrak{E} = \mathfrak{H}$ ist.

Entwickeln wir nun $\mathfrak{E}$ nach den Ortskoordinaten, und bilden wir das Quadrat des zweiten Gliedes. Für weiße, inkohärente Strahlung sind die quadratischen Glieder einander gleich und die Produkte verschwinden. Es bleibt also
$$s^2 \left[\left(\frac{\partial \mathfrak{E}_\xi}{\partial \xi}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{E}_\eta}{\partial \eta}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{E}_\zeta}{\partial \zeta}\right)^2 \right]. \tag{8}$$

Wir können nun diesen Ausdruck folgendermaßen umformen. Es ist zwar nach (3), § 1, (1) und (1), § 2:
$$\left(\frac{\partial \mathfrak{E}_\xi}{\partial \xi}\right)^2 = 4 \frac{d}{dt} \int_{t_0}^{t_1} \mathfrak{E}_\xi^2 \, dt = 4 \frac{d}{dt} \int_{t_0}^{t_1} \mathfrak{E}_\xi \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon_\xi e^{2\pi i \omega t} d\omega$$
$$= 8 \frac{d}{dt} \int_0^\infty \varepsilon_\xi(-\omega) \, \varepsilon_\xi(\omega) \, d\omega. \tag{9}$$

Führen wir nun die quantentheoretische Frequenz ein, so folgt aus (7), (6) und (8), wenn wir die monochromatische Strahlungsdichte mit ϱ bezeichnen:
$$\frac{2\pi^3}{5 c^2} (\nu_{\bar{\tau}})^2 \varrho(\nu_{\bar{\tau}}) = \frac{d}{dt} \sum_\xi \varepsilon_\xi(-\nu_{\bar{\tau}}) \, \varepsilon_\xi(\nu_{\bar{\tau}}).$$

Setzen wir diesen Wert in (3) ein, so erhalten wir

$$\varphi_{\bar{\tau}}(J) = \frac{8\,\pi^5}{15\,h^2\,c^3}\,(\nu_{\bar{\tau}})^2 \cdot \varrho\,(\nu_{\bar{\tau}}) \sum_{\xi} {}^{-}\theta_{\xi}^{\tau} \sum_{\xi} {}^{-}\theta_{\xi}^{-\tau}. \tag{10}$$

Die Beziehung (1) wird dann nach (2) und (10):

$$N(J)\,\frac{8\,\pi\,h}{c^3}\,(\nu_{\bar{\tau}})^4 + \varrho\,(\nu_{\bar{\tau}})\bigl(N(J) - N(J - \tau\,h)\bigr) = 0.$$

Nehmen wir nun an, daß die Verteilung der Atome nach dem Boltzmannschen Gesetz

$$N(J) = N(J - \tau\,h)\,e^{-\frac{h\,\nu_{\bar{\tau}}}{k\,T}}$$

erfolgt, so ergibt sich aus dieser Relation:

$$\varrho\,(\nu) = \frac{8\,\pi\,h}{c^3}\,\frac{\nu^3}{e^{\frac{h\,\nu}{k\,T}} - 1},$$

also das Plancksche Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum.

§ 10. Die Ablenkung eines Quadrupolstrahles in einem elektrischen Felde. Denken wir uns einen Strahl von Atomen, die als Quadrupole angenommen sind, der sich geradlinig bewegt. In einem gegebenen Abstand von der Atomquelle soll auf den Strahl ein inhomogenes, beschleunigtes, elektrisches Feld wirken. Der Versuch soll ein Analogon zum Stern-Gerlachschen Versuch bilden.

Die vom Felde hervorgerufene Energie ist nach (4), § 1

$$U = \sum_{\xi\eta} \mathfrak{E}_{\xi\eta}\,\Theta_{\xi\eta}.$$

Das tensorielle Feld $\mathfrak{E}_{\xi\eta}$ soll nun ein Hauptachsensystem besitzen, das wir ξ, η, ζ nennen wollen. In diesem System reduziert sich der obere Ausdruck auf

$$U = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\,\mathfrak{E}_{\xi}}{\partial\,\xi}\,\Theta_{\xi} + \frac{\partial\,\mathfrak{E}_{\zeta}}{\partial\,\eta}\,\Theta_{\eta} + \frac{\partial\,\mathfrak{E}_{\zeta}}{\partial\,\zeta}\,\Theta_{\zeta}\right). \tag{1}$$

Nehmen wir nun an, daß das Atomsystem eine Symmetrieachse besitzt und legen wir in das Atomsystem ein Koordinatenkreuz x, y, z, dessen z-Achse mit der Symmetrieachse zusammenfällt. Die Quadrupolmomente des Atoms werden natürlich gegeben durch die Ausdrücke Θ_x, Θ_y, Θ_z, bezogen auf das x, y, z-System. Wegen der angenommenen Symmetrie ist aber $\Theta_x = \Theta_y$ und $\Theta_{xy} = \Theta_{xz} = \Theta_{yz} = 0$. Drücken wir Θ_{ξ}, Θ_{η}, Θ_{ζ} durch $\Theta_x = \Theta_y = \Theta_1$ und $\Theta_z = \Theta_2$ aus. Nach den Formeln der Koordinatentransformation im Raume erhalten wir

$$\begin{aligned}
\Theta_{\xi} &= (\cos^2\varphi + \sin^2\varphi\cos^2\vartheta)\,\Theta_1 + \sin^2\varphi\sin^2\vartheta\,.\,\Theta_2,\\
\Theta_{\eta} &= (\sin^2\varphi + \cos^2\varphi\cos^2\vartheta)\,\Theta_1 + \cos^2\varphi\sin^2\vartheta\,.\,\Theta_2,\\
\Theta_{\zeta} &= \sin^2\vartheta\,.\,\Theta_1 + \cos^2\vartheta\,.\,\Theta_2,
\end{aligned}$$

wobei $\vartheta = (z, \zeta)$, $\varphi = (\xi$, Knotenlinie) und $\psi = (x$, Knotenlinie) die Eulerschen Winkel bedeuten.

Nehmen wir nun an, daß das elektrische Feld symmetrisch um die ζ-Achse ist. Dann haben wir $\frac{\partial \mathfrak{E}_\eta}{\partial \eta} = \frac{\partial \mathfrak{E}_\xi}{\partial \xi}$, und der Ausdruck (1) erhält die Form

$$U = \frac{1}{2} \frac{\partial \mathfrak{E}_\xi}{\partial \xi} \left((+\cos^2 \vartheta)\, \Theta_1 + \sin^2 \vartheta \cdot \Theta_2\right)$$
$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial \mathfrak{E}_\zeta}{\partial \zeta} (\sin^2 \vartheta \cdot \Theta_1 + \cos^2 \vartheta \cdot \Theta_2). \tag{2}$$

Daraus ergibt sich durch Differenziation nach irgend einer Richtung $\mathfrak{r}$ die in dieser Richtung auf den Atomstrahl wirkende Kraft

$$\mathfrak{K} = - \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{r}},$$

die also nur die zweiten Ableitungen der Feldstärke enthält. Wir können dann aus dieser Formel den Wert für die durch die Kraft $\mathfrak{K}$ hervorgerufene Ablenkung des Strahles berechnen.

Klassisch, wobei ϑ in (2) alle Werte annehmen darf, bekommen wir eine kontinuierliche Folge von Werten für die Ablenkung. Quantentheoretisch aber, unter der Annahme einer Richtungsquantelung werden wir nur diskrete Linien zu erwarten haben. Bemerkenswert ist in unserem Falle, daß der Winkel ϑ in (2) unter geraden Funktionen vorkommt. Wir bekommen also, im Gegensatz zu dem Falle des Dipols, Aufspaltungen nur nach einer Seite. Außerdem ist die Anzahl der zu erwartenden Linien nur die Hälfte derer, die beim Dipol auftreten. So z. B. für das Silberatom, wo $\cos \vartheta = \pm 1$ ist, haben wir nur eine einzige Linie zu erwarten.

§ 11. Analogon zur Dispersionsformel. Nach den von uns gefundenen Resultaten läßt sich sofort eine der Kramersschen Dispersionsformel ähnliche Formel aufstellen.

Denken wir uns das Feld als eine Kugelwelle dargestellt. Wir haben dann

$$\mathfrak{E}_\xi = E_\xi \cos 2 \pi \nu_0 t.$$

Der Ausdruck (11), § 1 unter Berücksichtigung der Resonanzglieder wird dann

$$\Theta_\xi^{(1)} = -2 \cos 2 \pi \nu_0 t \sum_{\tau > 0} \tau \frac{\partial}{\partial J} \frac{\Theta_\xi^{\tau} (\Theta_\xi^{-\tau} E_\xi + \Theta_\eta^{-\tau} E_\eta + \Theta_\zeta^{-\tau} E_\zeta)(\nu \nu)}{(\nu \tau)^2 - \nu_0^2}.$$

Durch quantentheoretische Umschreibung erhalten wir also die Gleichung

$$\Theta_\xi^{(1)} = \cos 2\pi\nu_0 t \frac{1}{h} \sum \left\{ \frac{\nu_a}{\nu_a^2 - \nu_0^2} (\Theta_{\xi\xi}^a E_\xi + \Theta_{\xi\eta}^a E_\eta + \Theta_{\xi\zeta}^a E_\zeta) \right.$$

$$\left. - \frac{\nu_e}{\nu_e^2 - \nu_0^2} (\Theta_{\xi\xi}^e E_\xi + \Theta_{\xi\eta}^e E_\eta + \Theta_{\xi\zeta}^e E_\zeta) \right\},$$

welche ganz ähnlich gebaut ist, wie die oben erwähnte Dispersionsformel. Hier treten natürlich an die Stelle der Dipol- die Quadrupolwahrscheinlichkeiten $\Theta_{\xi\eta}^{a,e} = \Theta_\xi^\tau \Theta_\eta^{-\tau}$ usw. auf.

§ 12. Abschätzung der Quadrupolausstrahlung. Es ist zu erwarten, daß die Quadrupolausstrahlung im Vergleich zu der des Dipols äußerst klein wird.

Nehmen wir der Einfachheit halber eine einzige Frequenz an, so ist

$$E_d = -\frac{64\pi^4}{3c^3}\nu^4 \left|\mathfrak{A}_\tau\right|^2 t_d$$

die vom Dipol in der Zeit t_d ausgesandte Energie und

$$E_q = -\frac{64\pi^6}{15c^5}\nu^6 \sum_\xi \Theta_\xi^\tau \sum_\xi \Theta_\xi^{-\tau} . t_q$$

die in der Zeit t_q vom Quadrupol ausgestrahlte Energie. Vergleichen wir diese Werte für $E_d = E_q$.

$\mathfrak{A}_\tau$ ist von der Größenordnung $e . 10^{-8}$, wobei e die Elementarladung ist; $\Theta_\xi^\tau \backsim e\, 10^{-16}$; $c \backsim 10^{10}$; setzen wir $\nu \backsim 10^{15}$, was der Frequenz der Atomschwingungen entspricht, so ergibt sich

$$t_q \backsim 10^6 t_d,$$

also eine 10^6 mal längere Verweilzeit. Es ist also zu erwarten, daß bei verbotenen Übergängen im Falle des Dipols doch eine Quadrupolausstrahlung vorhanden sein kann. Dann aber muß diese Strahlung eine 10^6 mal schwächere Intensität besitzen.

Göttingen, den 15. Februar 1926.

Die einatomige Molekel der Edelgase.

Von **Felix Joachim v. Wisniewski** in Lazin (Polen).

(Eingegangen am 13. August 1926.)

In der Arbeit wird gezeigt, daß die aus einem Elektron und einem einwertigen Ion als Bausteinen nach Analogie eines Wasserstoffatoms gebauten Modelle von Molekeln mit Ausnahme von Helium dem experimentellen Material der Edelgase nicht widersprechen. — Weiter wird nachgewiesen, daß die Molekeln von O_2, CO_2 und H_2S eine mit den Halogenwasserstoffen identische Struktur haben.

I. a) In diesem Artikel wird gezeigt, daß man im Einklange mit dem experimentellen Material bleibt, wenn man als Bausteine der einatomigen Molekel der Edelgase ein einwertiges Ion und ein Elektron annimmt.

Die einatomige Molekel der Edelgase soll aus diesen Bausteinen, ähnlich dem Wasserstoffatom, gebaut sein.

Die wasserstoffähnliche Struktur kann nur dann angenähert verwirklicht sein, wenn das äußerste Elektron sich in großer Entfernung von den übrigbleibenden Elektronen bewegt. Die übrigbleibenden Elektronen bilden zusammen mit dem Kerne das einwertige positive Ion; alles zusammen wird als Atomrumpf bezeichnet.

Bei den folgenden Betrachtungen wird das Ion als punktförmig angesehen.

Da aber, wie wir weiter erkennen werden, die erhaltene wasserstoffähnliche Struktur nicht dem minimalen Energieniveau entspricht, also nicht stabil ist, so werden wir sie als die statistisch wahrscheinlichste ansehen.

Wir setzen voraus, daß die Zahl der Molekeln in der Volumeneinheit, welche die wahrscheinlichste Struktur haben, im Verhältnis zu der Zahl anders gebauter Molekeln so groß ist, daß diese letzteren vernachlässigt sein können.

Wir werden zunächst die Strukturhypothese auf Grund der für zweiatomige Molekeln als richtig anerkannten Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante K und dem elektrischen Moment p der Molekel

$$K = 1 + \frac{4\pi}{3} N_0 \frac{p}{E} \qquad (\alpha)$$

zu prüfen versuchen. N_0 bezeichnet die Loschmidtsche Zahl und E die konstante Intensität des äußeren elektrischen Feldes.

Diese Prüfung bezieht sich auf die Strukturhypothese und die Formel (α) zusammengenommen, so daß jede dieser Annahmen einzeln nicht als richtig angesehen zu werden braucht.

Die am Schlusse dieses ersten Teiles durchgeführte Rechnung ergibt für das elektrische Moment p der wasserstoffähnlich gebauten Molekel den Ausdruck

$$p = E \cdot r^3,$$

wo r den Radius des äußersten Elektrons bezeichnet und E dieselbe Bedeutung wie früher hat.

Natürlich ist bei dieser Rechnung der Einfluß des Feldes auf die Struktur des Atomrumpfes vernachlässigt worden.

Durch Einführung dieses Ausdruckes von p in (α) erhalten wir

$$K = 1 + \frac{4\pi}{3} N_0 \cdot r^3. \qquad (\alpha')$$

Aus dieser Formel kann r berechnet werden, wenn N_0 und K bekannt sind.

Für N_0 haben wir, wie bekannt, den Zahlenwert

$$N_0 = 2{,}7 \cdot 10^{19}.$$

Die Dielektrizitätskonstante K ist für die Edelgase entweder direkt bestimmt oder aus der Maxwellschen Relation

$$K = n^2$$

(n = Brechungsindex) zu berechnen.

In der untenstehenden Tabelle sind die aus (α') berechneten Werte der Atomradien r sowie die aus der kinetischen Theorie der Viskosität berechneten zusammengestellt.

	$K - 1$	r [aus (α')]	r (aus der Viskosität) [1]
Helium	0,000 074	$0{,}86 \cdot 10^{-8}$	$1{,}09 \cdot 10^{-8}$
Neon	0,000 139	$1{,}06 \cdot 10^{-8}$	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$
Argon	0,000 568	$1{,}74 \cdot 10^{-8}$	$1{,}83 \cdot 10^{-8}$
Krypton	0,000 850	$1{,}96 \cdot 10^{-8}$	$2{,}07 \cdot 10^{-8}$
Xenon	0,001 378	$2{,}31 \cdot 10^{-8}$	$2{,}44 \cdot 10^{-8}$

Wie man aus dieser Tabelle sieht, ist die Übereinstimmung der nach (α') und aus der Viskosität berechneten Radien r für Argon, Krypton und Xenon gut, während diese Werte für Helium und Neon voneinander abweichen, jedoch nicht in solchem Grade, daß man auf die Unzulässigkeit der Strukturhypothese und der Relation (α) für Helium und Neon schließen könnte.

[1]) Diese Zahlen sind der „Dynamischen Theorie der Gase" von J. H. Jeans entnommen, mit Ausnahme von Neon, für welches r vom Verfasser berechnet wurde.



Als weiterer Prüfungsversuch werden wir die entsprechenden Energieniveaus der äußeren Elektronen im wahrscheinlichsten Zustande berechnen und zeigen, daß im Falle von Argon, Krypton und Xenon wirklich entsprechende Energieniveaus beobachtet wurden.

Das Energieniveau V_n berechnet sich aus der Gleichung

$$V_n = \frac{N.h}{n^2},$$

wo $N.h = 13{,}53$ Volt ist, ferner n^2 aus der Gleichung

$$r = 0{,}52 \,.\, 10^{-8} \,.\, n^2.$$

Die Anregungspotentiale V_A dieser Bahnen werden aus dem Energieniveau V_n und die Ionisationspotentiale V_{ion} aus der Beziehung

$$V_A = V_{\text{ion}} - V_n$$

berechnet.

In der nun folgenden Tabelle sind die Ionisationspotentiale V_{ion}, die Energieniveaus V_n, die berechneten Anregungspotentiale V_A sowie die am nächsten liegenden beobachteten Anregungspotentiale V'_A zusammengestellt.

	n^2	V_{ion} [1]	$V_n = \frac{N.h}{n^2}$	$V_A = V_{\text{ion}} - V_n$	V_A (beob.) [1]
Helium	1,65	24,5 Volt	8,2 Volt	16,3 Volt	19,77 Volt
Neon	2,03	21,5	6,6	14,84	16,6
Argon	3,34	15,4	4,05	11,35	11,5
Krypton . . .	3,75	13,3	3,61	9,69	9,9
Xenon	4,44	11,5	3,04	8,46	8,3

Aus dieser Tabelle folgt, daß im Falle von Argon, Krypton und Xenon die berechneten Anregungspotentiale auch wirklich beobachtet sind, während dies für Helium und Neon nicht zutrifft.

Es folgt also, daß die Strukturannahmen über die einatomige Molekel und die Beziehung (α) für Argon, Krypton und Xenon mit den Erfahrungsergebnissen nicht im Widerspruch stehen.

Wie wir früher bemerkt haben, sind die erhaltenen Energieniveaus nicht die kleinstmöglichen, da diese das Anregungspotential Null haben.

b) Wir gehen jetzt zur Berechnung des elektrischen Momentes p eines wasserstoffähnlichen Atoms über. Wir verlegen den Atomrumpf in den Anfangspunkt O der kartesianischen Koordinaten X, Y, Z und setzen voraus, daß bei Abwesenheit störender Felder das Elektron um den Rumpf einen Kreis beschreibt, dessen Zentrum im Anfangspunkte O liegt.

[1]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **31**, 463, 1925.

Die Koordinaten des Elektrons werden mit x, y, z bezeichnet; der Abstand r Rumpf-Elektron wird dann

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2.$$

Wird die Bewegung des Elektrons gestört, so werden seine Koordinaten $x + \delta x$, $y + \delta y$, $z + \delta z$, und der gestörte Abstand Rumpf-Elektron wird dann gleich

$$(x + \delta x)^2 + (y + \delta y)^2 + (z + \delta z)^2$$

sein.

Für die potentielle Energie U der gestörten Bewegung haben wir den Ausdruck

$$U = -\frac{e^2}{[(x + \delta x)^2 + (y + \delta y)^2 + (z + \delta z)^2]^{1/2}}.$$

Durch Reihenentwicklung erhalten wir

$$U = -\frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r^3}(x\,\delta x + y\,\delta y + z\,\delta z) + \frac{e^2}{r^3}\left\{\frac{1}{2}\left(1 - 3\frac{x^2}{r^2}\right)\delta x^2 + \frac{1}{2}\left(1 - 3\frac{y^2}{r^2}\right)\delta y^2 + \frac{1}{2}\left(1 - 3\frac{z^2}{r^2}\right)\delta z^2 - 3\frac{xy}{r^2}\delta x\,\delta y - 3\frac{xz}{r^2}\delta x\,\delta z - 3\frac{yz}{r^2}\delta y\,\delta z\right\}.$$

Wenn wir als Störungsursache ein konstantes elektrisches Feld von der Intensität E voraussetzen, so lauten die Bewegungsgleichungen

$$m(\ddot{x} + \ddot{\overline{\delta x}}) = -\frac{\partial U}{\partial(\delta x)} - eE_x; \qquad m(\ddot{y} + \ddot{\overline{\delta y}}) = -\frac{\partial U}{\partial(\delta y)} - eE_y;$$

$$m(\ddot{z} + \ddot{\overline{\delta z}}) = -\frac{\partial U}{\partial(\delta z)} - eE_z;$$

Nach Einführung des Ausdruckes von U erhalten wir, da im ungestörten Zustande

$$m(\ddot{x}, \ddot{y}, \ddot{z}) = -\frac{e^2}{r^3}(x, y, z)$$

ist, folgende Differentialgleichungen:

$$m\ddot{\overline{\delta x}} = -\frac{e^2}{r^3}\left(1 - 3\frac{x^2}{r^2}\right)\delta x + 3\frac{e^2 xy}{r^5}\delta y + 3\frac{e^2 xz}{r^5}\delta z - eE_x,$$

$$m\ddot{\overline{\delta y}} = -\frac{e^2}{r^3}\left(1 - 3\frac{y^2}{r^2}\right)\delta y + 3\frac{e^2 xy}{r^5}\delta x + 3\frac{e^2 yz}{r^5}\delta z - eE_y,$$

$$m\ddot{\overline{\delta z}} = -\frac{e^2}{r^3}\left(1 - 3\frac{z^2}{r^2}\right)\delta z + 3\frac{e^2 xz}{r^5}\delta x + 3\frac{e^2 yz}{r^5}\delta y - eE_z.$$

Wenn wir die Bahnebene der ungestörten Bewegung in die xy-Ebene verlegen und das Feld E parallel der YZ-Ebene wählen, so folgt, da

$$E_y = 0 \quad \text{und} \quad z = 0$$

ist,

$$\left.\begin{aligned}
m\ddot{\delta x} &= -\frac{e^2}{r^3}\left(1 - 3\frac{x^2}{r^2}\right)\delta x + 3\frac{e^2 xy}{r^5}\delta y - eE_x,\\
m\ddot{\delta y} &= -\frac{e^2}{r^3}\left(1 - 3\frac{y^2}{r^2}\right)\delta y + 3\frac{e^2 xy}{r^5}\delta x,\\
m\ddot{\delta z} &= -\frac{e^2}{r^3}\delta z - eE_z.
\end{aligned}\right\} \qquad (\beta)$$

Da aber für die ungestörte Bewegung, wie bekannt,

$$x = r\cos\omega t, \qquad y = r.\sin\omega t, \qquad z = 0, \qquad m\omega^2 = \frac{e^2}{r^3}$$

ist, so erhalten wir nach leichter Umformung:

$$\left.\begin{aligned}
m\ddot{\delta x} &= \frac{1}{2}\frac{e^2}{r^3}(1 + 3\cos 2\omega t)\delta x + \frac{3}{2}\frac{e^2}{r^3}\sin 2\omega t.\delta y - eE_x,\\
m\ddot{\delta y} &= \frac{1}{2}\frac{e^2}{r^3}(1 - 3\cos 2\omega t)\delta y + \frac{3}{2}\frac{e^2}{r^3}\sin 2\omega t.\delta x,\\
m\ddot{\delta z} &= -\frac{e^2}{r^3}\delta z - eE_z.
\end{aligned}\right\} \qquad (\beta')$$

Wir setzen voraus, daß die Lösung dieser Gleichungen von identischer Gestalt sein soll wie die entsprechende Lösung ähnlicher Gleichungen für die zweiatomige Molekel.

Dann muß sein:

$$\begin{aligned}
\delta x &= \alpha + \beta\cos 2\omega t,\\
\delta y &= \quad - \beta\sin 2\omega t,\\
\delta z &= \quad -\frac{E_z}{e}\cdot r^3,
\end{aligned}$$

wo die Konstanten α und β zu bestimmen sind.

Wie man sich leicht überzeugen kann, ist diese Lösung im Falle einatomiger Molekeln nur dann möglich, wenn $E_x = 0$, d. h. wenn das elektrische Feld normal zur ungestörten Bahnebene gerichtet ist.

Da aber im Gase die Bahnebenen alle möglichen Lagen annehmen können, so folgt, daß durch Einführung eines äußeren elektrischen Feldes E die Bahnebenen orientiert werden.

Im elektrischen Felde haben wir also für das elektrische Moment p:

$$p = E.r^3,$$

weil

$$E_z = E$$

ist.

II. Als letzter Prüfungsversuch der Hypothese über die Struktur der Edelgase wird die diamagnetische Suszeptibilität berechnet und mit dem Beobachtungsmaterial verglichen.

Wir gehen von den Störungsgleichungen (β) aus, wo die elektrische Kraft durch die magnetische Wirkung ersetzt wird.

Da die magnetische Kraft des magnetischen Feldes von der konstanten Intensität H gleich

$$\frac{e}{c}\cdot[v\cdot H] \qquad (v = \text{Geschwindigkeit})$$

ist, so haben wir folgende Differentialgleichungen zu lösen:

$$\left.\begin{aligned}
m\,\overline{\delta x}^{\,\cdot\cdot} &= -\frac{e^2}{r^3}(1-3\cos^2\omega t)\,\delta x + 3\,\frac{e^2}{r^3}\cos\omega t\,.\,\sin\omega t\,.\,\delta y \\
&\quad + \frac{e}{c}H_z r\,.\,\omega\cos\omega t, \\
m\,\overline{\delta y}^{\,\cdot\cdot} &= -\frac{e^2}{r^3}(1-3\sin^2\omega t)\,\delta y + 3\,\frac{e^2}{r^3}\cos\omega t\,.\,\sin\omega t\,.\,\delta x \\
&\quad + \frac{e}{c}H_z r\,.\,\omega\sin\omega t, \\
m\,\overline{\delta z}^{\,\cdot\cdot} &= -\frac{e^2}{r^3}\delta z - \frac{e}{c}H_x r\,.\,\omega\cos\omega t,
\end{aligned}\right\} \qquad (\beta'')$$

wo

$$H_y = 0, \quad z = 0, \quad x = r\cos\omega t, \quad y = r\,.\sin\omega t$$

gesetzt ist.

Diese Gleichungen haben folgende spezielle Lösungen:

$$\delta x = r\left[\cos\left(\omega - \frac{1}{2}\,\frac{e}{m\,c}H_z\right)t - \cos\omega t\right],$$

$$\delta y = r\left[\sin\left(\omega - \frac{1}{2}\,\frac{e}{m\,c}H_z\right)t - \sin\omega t\right],$$

$$\delta z = r\left[\cos\left(\omega + \frac{1}{2}\,\frac{e}{m\,c}H_x\right)t - \cos\omega t\right].$$

Durch Einsetzen dieser Ausdrücke in die folgenden Komponenten M_x, M_y, M_z des magnetischen Momentes M:

$$M_x = \frac{e}{c}(y\,\dot{\overline{\delta z}} - \overline{\delta z}\,.\,\dot y), \qquad M_y = \frac{e}{c}(\dot x\,\overline{\delta z} - x\,\dot{\overline{\delta z}}),$$

$$M_z = \frac{e}{c}(x\,\dot y - y\,\dot x) + \frac{e}{c}[x\,\dot{\overline{\delta y}} + \dot y\,\delta x - y\,\dot{\overline{\delta x}} - \dot x\,\overline{\delta y}],$$

erhalten wir:

$$M_x = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{mc^2} H_x r^2 \sin^2 \omega t, \qquad M_y = \frac{1}{2}\frac{e^2}{mc^2} r^2 H_x \cos \omega t \,.\, \sin \omega t,$$

$$M_z = \frac{e}{c} r^2 \omega - \frac{1}{2}\frac{e^2}{mc^2} r^2 . H_z.$$

Die zeitlichen Mittelwerte $\overline{M_x}$, $\overline{M_y}$, $\overline{M_z}$ von M_x, M_y, M_z sind:

$$\overline{M_x} = -\frac{1}{4}\frac{e^2}{mc^2} H_x r^2, \quad \overline{M_y} = 0, \quad \overline{M_z} = \frac{e}{c} r^2 \omega - \frac{1}{2}\frac{e^2}{mc^2} r^2 . H_z.$$

Für die Komponente $\overline{M_H}$ des mittleren magnetischen Moments $\overline{M}$ in der Richtung des äußeren magnetischen Feldes erhalten wir, da

$$\overline{M_H} = \overline{M_x}\frac{H_x}{H} + \overline{M_y}\frac{H_y}{H} + \overline{M_z}\frac{H_z}{H}$$

und da $H_y = 0$, folgenden Ausdruck:

$$\overline{M_H} = -\frac{1}{4}\frac{e^2}{mc^2} r^2 \frac{H_x^2}{H} - \frac{1}{2}\frac{e^2}{mc^2} r^2 \frac{H_z^2}{H} + \frac{e}{c} r^2 \omega \frac{H_z}{H},$$

oder wegen

$$\overline{H_x^2} = H^2 - H_z^2,$$

$$\overline{M_H} = -\frac{1}{4}\frac{e^2}{mc^2} r^2 H - \frac{1}{4}\frac{e^2}{mc^2} r^2 \frac{H_z^2}{H} + \frac{e}{c} r^2 \omega \frac{H_z}{H}.$$

Wenn wir annehmen, daß für Edelgase jede Orientierung der Molekeln im magnetischen Felde gleich wahrscheinlich ist, so haben wir für $\overline{M_H}$:

$$\overline{M_H} = -\frac{1}{3}\frac{e^2}{mc^2} r^2 H,$$

da im Mittel:

$$\overline{H_z} = 0, \quad \overline{H_z^2} = \frac{1}{3} H^2.$$

Für die diamagnetische Suszeptibilität $\varkappa$ erhalten wir aus der Definitionsgleichung

$$\varkappa = \frac{N_0 . \overline{M_H}}{H},$$

(wo N_0 die Loschmidtsche Zahl bedeutet) folgenden Ausdruck:

$$\varkappa = -\frac{N_0}{3}\frac{e^2}{mc^2} r^2. \qquad (\gamma)$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte von e/m, e, c:

$$\frac{e}{mc} = 1{,}769 . 10^7, \quad e = 4{,}77 . 10^{-10}, \quad c = 3 . 10^{10},$$

finden wir:

$$\varkappa = -1{,}07 \,.\, N_0 \,.\, r^2 \,.\, 10^{-13}.$$

Da aber

$$N_0 = 2{,}7 \,.\, 10^{19}$$

und

$$r = 0{,}52 \,.\, 10^{-8} \,.\, n^2 \quad (n = \text{Quantenzahl})$$

ist, so haben wir als endgültige Formel

$$\varkappa = 0{,}78 \,.\, 10^{-10} \,.\, n^4. \qquad (\gamma')$$

Ist n^2 bekannt, so können wir $\varkappa$ berechnen.

Für Edelgase haben wir die Werte von n^2 für die wasserstoffähnliche Struktur bestimmt.

Es liegt also die Frage nahe, ob man durch Anwendung derselben Zahlenwerte von n^2 auch den Diamagnetismus berechnen kann. Im Falle von Neon und Argon wird die Frage bejaht, wie aus der nachstehenden Tabelle folgt:

	n^2	$\varkappa_{ber}$	$\varkappa_{beob}$ [1]	$\varkappa_{ber}/\varkappa_{beob}$
Neon	2,03	$-3{,}21 \,.\, 10^{-10}$	$-2{,}77 \,.\, 10^{-10}$	1,159
Argon	3,34	$-8{,}72 \,.\, 10^{-10}$	$-7{,}52 \,.\, 10^{-10}$	1,159
Krypton	3,75	$-10{,}89 \,.\, 10^{-10}$	—	—
Xenon	4,14	$-15{,}37 \,.\, 10^{-10}$	—	—

Für Argon und Neon sind die beobachteten und berechneten Werte der diamagnetischen Suszeptibilität nicht sehr verschieden, so daß man dies Ergebnis als eine Prüfung der wasserstoffähnlichen Struktur für Neon und Argon ansehen kann.

Es muß noch bemerkt werden, daß das Verhältnis $\varkappa_{ber}/\varkappa_{beob}$ denselben Zahlenwert hat für Argon wie für Neon, was selbst als eine Prüfung der Richtigkeit der Bestimmungen von n^2 aus der Strukturhypothese angesehen werden kann.

Für Krypton und Xenon sind mir Werte von $\varkappa$ nicht bekannt. Helium bildet unter den Edelgasen eine Ausnahme und paßt nicht zu den hier gemachten Annahmen.

Zusammenfassend können wir sagen, daß die wasserstoffähnliche Struktur der einatomigen Molekeln der Edelgase mit Ausnahme von Helium durch die obenstehenden Betrachtungen sehr wahrscheinlich gemacht ist.

III. Schließlich werde ich noch zeigen, daß die für die zweiatomigen Molekeln HCl, HBr, HJ, CO, N_2 und die dreiatomige Molekel HCN

[1] L. G. Hector, Phys. Rev. **24**, 418, 1924.

entwickelten Strukturgebilde auch für die zweiatomige Molekel O_2 und die dreiatomigen Molekeln CO_2 und H_2S sich bestätigt finden.

Sind diese Molekeln ähnlich gebaut wie die Halogenwasserstoffe, so muß zwischen der Ionendistanz $2d$ und dem Ionisationspotential E dieser Molekeln folgende Beziehung erfüllt sein:

$$E . d = 1{,}278 . 10^{-8} N h. \qquad (\delta)$$

Für die Dielektrizitätskonstante K gilt die Gleichung

$$K = 1 + 3 \sqrt{3} \pi N_0 d^3. \qquad (\varepsilon)$$

Ist E bekannt, so können wir d aus (δ) bestimmen und dann aus (ε), wenn K gegeben ist, den Zahlenwert von N_0 berechnen.

Da für O_2, CO_2 und H_2S K und E bekannt sind, so können wir für diese Gase N_0 berechnen und mit seinem bekannten Zahlenwert vergleichen.

In der untenstehenden Tabelle sind die auf diesem Wege berechneten Zahlenwerte von N_0 zusammengestellt.

	$K-1$	E(Volt) [1]	d	N_0
O_2	0,000 54	16,1 [1]	$1{,}07 . 10^{-8}$	$2{,}7 . 10^{19}$
CO_2	0,000 984 [3]	14,3 [2]	$1{,}21 . 10^{-8}$	$3{,}4 . 10^{19}$
H_2S	0,000 248 [4]	10,4 [2]	$1{,}66 . 10^{-8}$	$2{,}77 . 10^{19}$

Wie wir sehen, stimmen die für N_0 berechneten Zahlenwerte im Falle von O_2 und H_2S sehr gut; im Falle von CO_2 sind sie etwas zu groß, stimmen aber noch mit einigen anderen Berechnungen.

Über die Natur der Ionen der zweiatomigen Molekeln CO_2 und H_2S kann, bevor deren Trägheitsmomente nicht bestimmt sind, nichts Näheres ausgesagt werden.

[1]) L. L. Lockrow und O. S. Duffendack, Phys. Rev. **25**, 110, 1925.
[2]) C. A. Mackay, Phys. Rev. **23**, 553, 1924; **24**, 319—329, 1924.
[3]) Nach Klemencic.
[4]) Nach Mascart aus der Relation $K = n^2$ berechnet.

Die Atomanordnung in den tetragonalen Kristallen von $K_2J_2O_8$, Kaliummetaperjodat.

Von **Egil Hylleraas** in Oslo.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1926.)

Die Kristallstruktur von $K_2J_2O_8$ ist bestimmt worden. Das Gitter zeigt tetragonal-bipyramidale Symmetrie und gehört der Raumgruppe C_{4h}^6 von Niggli[1]) an. Die Diagonale der Grundfläche der eigentlichen Elementarzelle ist als Kantenlänge der quadratischen Grundfläche der Basis gewählt worden, wodurch sich die Anzahl zusammengehöriger Punkte verdoppelt. Die Basis enthält dann 8 K- und 8 J-Atome, die je ein diamantenähnliches Gitter bilden, und 32 O-Atome, die die allgemeinste zusammengehörige Punktsammlung der Raumgruppe bilden.

Einleitung. Diese Arbeit ist während des Jahres 1924 im Physikalischen Institut Oslo ausgeführt. Da ich mich unterdessen mit anderen Aufgaben beschäftigt habe, wird sie erst jetzt veröffentlicht.

Kaliummetaperjodat KJO_4, oder wie man gewöhnlich schreibt, $K_2J_2O_8$, bildet zusammen mit den anderen Alkalimetaperjodaten, Ammonium- und Silbermetaperjodat eine Gruppe von tetragonalen Kristallen mit dem Achsenverhältnis $c/a = 1{,}52$ bis $1{,}63$. Von diesen zeigen das Natrium- und Ammoniumsalz nach Groth[2]) ditetragonal-bipyramidale Symmetrie, die anderen werden nur als tetragonal bezeichnet.

Es war ursprünglich meine Absicht, alle diese Kristalle zu messen. Da indessen die Strukturbestimmung erhebliche Rechenarbeit forderte, begnügte ich mich vorläufig damit, die Kaliumverbindung zu untersuchen. Ich werde aber gelegentlich später die gefundene Struktur auch an den anderen Salzen prüfen.

Interessant ist die Ähnlichkeit der Kristalle dieser Gruppe mit den tetragonalen Kristallen der Scheelitgruppe, d. h. die Wolframate und Molybdate der Erdalkalimetalle. Die Kristallstruktur von $CaWO_4$, Scheelit, und $CaMoO_4$, Powellit, ist von Vegard[3]) bestimmt worden. Dieselbe Struktur ist auch an den Strontium- und Bleisalzen durch eine Untersuchung von Herrn Alf Refsum[4]) geprüft worden und hat sich als richtig bestätigt. Man bemerkt die zahlenmäßige Übereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung der Kristalle beider Gruppen. Auch

---

[1]) A. Niggli, Geom. Kristallographie des Diskontinuums.

[2]) P. Groth, Chem. Kristallographie **2**, 175—177.

[3]) L. Vegard, Results of Crystal Analysis, Det Norske Videnskapsakademis skrifter, Oslo 1925, Nr. 11.

[4]) Noch nicht veröffentlicht.



das Achsenverhältnis c/a hat für die Wolframate und Molybdate ungefähr denselben Wert wie für die Metaperjodate. In der Tat zeigt nun diese Untersuchung, daß auch die räumliche Anordnung der Atome in den beiden Gruppen dieselbe ist. Nur sind die drei zu bestimmenden Sauerstoffparameter ein wenig verschieden. Die chemische Verschiedenheit, wie z. B. die Einwertigkeit von Säure und Metall in $K_2J_2O_8$ und die Zweiwertigkeit in $CaWO_4$, verschwindet sozusagen im Gitter.

Identifizierung der Reflexionsflächen und Berechnung der Gitterdimensionen. Die bei der Strukturbestimmung angewandte Methode war die Debye-Scherrersche, und es wurde eine gewöhnliche zylindrische Kamera benutzt. Als Strahlengeber diente ein Röntgenrohr

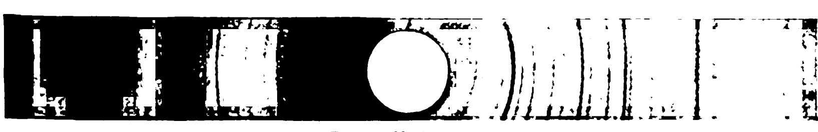


Fig. 1. $K_2J_2O_8$.

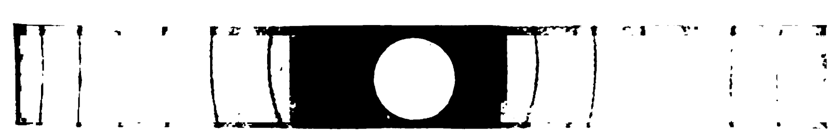


Fig. 2. NaCl.

von dem Siegbahn-Haddingschen [1]) Typus mit Eisenantikathode. Fig. 1 zeigt eine Aufnahme von $K_2J_2O_8$.

Die ziemlich starke Grundschwärzung gegen die Enden des Films scheint eine spezifische Eigenschaft dieser Kristalle zu sein und rührt wahrscheinlich von teilweisem Zerfall der Verbindung her, denn die unter denselben Bedingungen erhaltene Aufnahme von NaCl, Fig. 2, zeigt beinahe keine Schwärzung. Dagegen ist die auf dem NaCl-Film von dem Papierröhrchen herrührende zentrale Schwärzung auf dem Perjodatfilm vermieden, indem das Kristallpulver in Stäbchen gepreßt wurde.

Tabelle 1 zeigt die Ausmessung und Identifizierung der Reflexionslinien. In der ersten Spalte hat jede Linie ihre Nummer bekommen, von innen nach außen gerechnet. Die zweite Spalte gibt den Braggschen Reflexionswinkel in Graden an. Dieser wird nach folgender Formel berechnet:

$$\varphi = 4{,}922^0\,(l - \varepsilon), \qquad (1)$$

wo l den Abstand in Zentimetern zwischen zwei zusammengehörigen Linien auf dem Filme bedeutet. ε ist ein Korrektionsglied, das von dem

[1]) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, S. 33, Abb. 22.

Tabelle 1. $K_2J_2O_8$, Kaliummetaperjodat.

$c/a = 1{,}5534$, $(a/c)^2 = 0{,}4144$, $\lambda_\alpha = 1{,}9323$ Å, $\lambda_\beta = 1{,}7527$ Å,
$a = 8{,}13$ Å, $c = 12{,}63$ Å.

Nr.	φ	$\sin\varphi$	$\left(\frac{2a\sin\varphi}{\lambda_\alpha}\right)^2$	$\left(\frac{2a\sin\varphi}{\lambda_\beta}\right)^2$	$h_1^2 + h_2^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 h_3^2$	h_1, h_2, h_3	J beob.
1	10,71	0,1858	2,44		2,41	1 1 1	20
2	14,89	0,2570	(4,68)	5,69	5,66 β	2 0 2 β	20
3	16,44	0,2830	5,67		5,66 5,73	2 0 2 1 1 3	100
4	17,80	0,3057	6,63		6,63	0 0 4	20
5	19,67	0,3361	8,02		8,00	2 2 0	30
6	22,60	0,3843	10,46		10,41	3 1 1	25
7	24,35	0,4123	(12,03)	14,62	14,63 β	2 2 4 β	15
8	25,61	0,4322	(13,23)	16,11	16,00 β	4 0 0 β	5
9	26,20	0,4415	13,80		13,73	3 1 3	10
10	27,02	0,4543	14,62		14,63	2 2 4	50
11	27,85	0,4672	(15,34)	18,65	18,92 β	2 0 6 β	10
12	28,33	0,4746	15,95		16,00	4 0 0	25
13	30,08	0,5012	(17,88)	21,73	21,66 β	4 2 2 β	15
14	31,15	0,5173	18,95		18,92	2 0 6	35
15	32,36	0,5352	20,28		20,36	3 1 5	15
16	33,58	0,5531	21,66		21,66 21,73	4 2 2 3 3 3	60
17	34,40	0,5650	22,60		22,60 22,31	4 0 4 1 1 7	35
18	37,70	0,6115	26,48		26,41 26,52	5 1 1 0 0 8	15
19	39,40	0,6347	(28,53)	34,69	34,92 β	4 2 6 β	15
20	40,42	0,6484	29,79		29,73	5 1 3	5
21	41,25	0,6594	30,51		30,31	3 1 7	10
22	42,27	0,6726	32,02		32,00	4 4 0	10
23	44,50	0,7009	34,83		34,41 34,52 34,92	5 3 1 2 2 8 4 2 6	60
24	46,78	0,7287	37,60		37,66	6 0 2	25
25	47,66	0,7392	38,69		38,63	4 4 4	20
26	48,77	0,7521	40,04		40,00	6 2 0	25
27	50,86	0,7756	42,61		42,52	4 0 8	15
28	53,29	0,8017	45,51		45,44	2 0 10	15
29	54,31	0,8122	46,70		46,63	6 2 4	35

endlichen Querschnitt des Stäbchens und der noch vorhandenen kleinen Divergenz des Strahlenbündels herrührt. Bei leichten Stoffen hängt es ein wenig von der Dichte des Pulvers ab, nähert sich aber für Stoffe mit größerem spezifischen Gewicht bald einer asymptotischen Grenze, weil die Reflexion dann hauptsächlich an der Oberfläche des Stäbchens stattfindet. Bei den hier angewandten Dimensionen hat man ungefähr $\varepsilon = 0{,}16$ zu setzen. Es ist auch vom Reflexionswinkel sehr wenig abhängig und darf daher als konstant betrachtet werden.

Die Ausmessungskonstanten sind nicht aus den Dimensionen der Kamera berechnet, sondern durch Justierung mit NaCl-Aufnahmen gefunden. Man kann dann die Gitterdimensionen direkt auf das Prototyp der Röntgenwellenlängen, die Gitterkonstante von NaCl 5,628 Å, zurückführen.

Um die Anzahl der Atome in der Basis festzustellen, wurde in folgender Weise verfahren. Das Achsenverhältnis und die Dichte von $K_2J_2O_8$ sind bekannt. Man hat nach Groth[1]): $c/a = 1,5534$, $\varrho = 3,618$. Man kann nun die Gitterdimensionen grob berechnen, indem man die Anzahl der K- bzw. J-Atome gleich 1, 2, 4, 8, ... setzt. Es zeigt sich dann sogleich, daß nur die Zahl 8 die Möglichkeit gibt, die Linien zu identifizieren, und man hat also in der Elementarzelle 8 K-Atome, 8 J-Atome und 32 O-Atome.

Nachdem die meisten Linien identifiziert waren, wurden die Kantenlängen a und c möglichst genau berechnet. Man hat nämlich, wenn λ die Wellenlänge der homogenen Strahlung, h_1, h_2, h_3 die Flächenindizes sind:

$$\lambda = \frac{2 \sin \varphi}{\sqrt{\frac{h_1^2 + h_2^2}{a^2} + \frac{h_3^2}{c^2}}}, \tag{2}$$

woraus folgt:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \varphi} \cdot \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 h_3^2}. \tag{3}$$

Durch Mittelwertbildung von mehreren Berechnungen bekommt man, indem λ und c/a bekannt sind:

$$a = 8,13\,\text{Å}, \quad c = 12,63\,\text{Å}.$$

Diese Werte sind aus mehreren Filmen erhalten und der Fehler ist kaum größer als ein oder höchstens ein paar pro Mille.

In der Tabelle 1 ist nun die Identifizierung der Linien durch Erfüllung der Gleichung:

$$\left(\frac{2\,a \sin \varphi}{\lambda}\right)^2 = h_1^2 + h_2^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 h_3^2 \tag{4}$$

gezeigt, die man aus (3) herleitet. Die Flächenindizes sind in der nächstletzten Spalte angegeben. Die Reflexionslinien der K_β-Strahlung sind mit β bezeichnet. Endlich sind in der letzten Spalte die relativen Intensitäten hingeschrieben, durch direkte Beobachtung geschätzt, indem die Intensität der stärksten Linie willkürlich gleich 100 gesetzt ist.

Anordnung der Atome im Gitter. Aus der Tabelle 1 ersehen wir, daß man nur Reflexionen von Flächen mit ungemischten Indizes

[1]) Groth, Chem. Kristallographie.

bekommt, d. h. von solchen, wo die Indizes h_1, h_2, h_3 entweder alle gerade oder alle ungerade Zahlen sind. Die Eigenschaft, nur von Flächen mit ungemischten Indizes zu reflektieren, ist dem flächenzentrierten Gitter eigentümlich, denn sein Strukturfaktor ist:

$$S_{\mathrm{Fl}} = 1 + \cos\pi(h_2 + h_3) + \cos\pi(h_3 + h_1) + \cos\pi(h_1 + h_2). \qquad (5)$$

Wir dürfen daraus schließen, daß jedenfalls die stark reflektierenden K- und J-Atome und wahrscheinlich auch die O-Atome in solchen Gittern geordnet sind. Aus den Flächenindizes können wir noch mehr ablesen. Betrachten wir die geraden Indizes, so finden wir, daß sie alle die Gleichung erfüllen:

$$h_1 + h_2 + h_3 = 4n, \qquad (6)$$

wo n eine ganze Zahl ist. Dagegen hat man keine Reflexion von Flächen, deren Indizes der Gleichung gehorchen:

$$h_1 + h_2 + h_3 = 4n + 2. \qquad (7)$$

Dieses Verhalten ist dem diamantenähnlichen Gitter eigentümlich. Ein solches Gitter hat nämlich den Strukturfaktor:

$$S_{\mathrm{Diam}} = 2\,S_{\mathrm{Fl}}\cos\frac{\pi}{4}(h_1 + h_2 + h_3). \qquad (8)$$

Für den Fall (7) ist dann, wie man leicht sieht, der Strukturfaktor gleich Null. Hieraus darf man schließen, daß die stark reflektierenden K- und J-Atome je ein diamantenähnliches Gitter bilden. Eine charakteristische Eigentümlichkeit der Reflexionslinien ist noch zu bemerken. Die Linien mit ungeraden Indizes sind gewöhnlich schwach oder sie fehlen, während die mit geraden Indizes durchschnittlich kräftig sind. Dies erklärt sich durch die Annahme, daß das K-Gitter und das J-Gitter eine gegenseitige Verschiebung von $c/2$ längs der tetragonalen Achse erlitten haben. Dann werden nämlich für gerade Indizes die zwei Gitter mit gleicher Phase, für ungerade Indizes mit entgegengesetzter Phase reflektieren. Fig. 3 zeigt das Gitter der K- und J-Atome für sich allein.

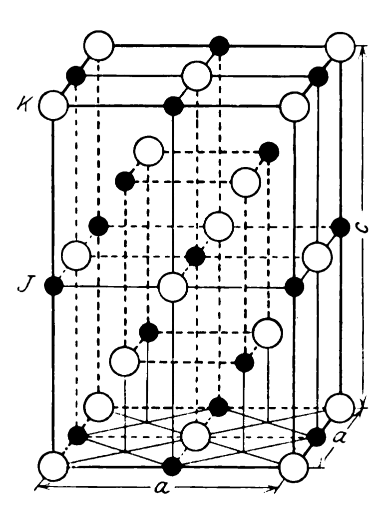


Fig. 3. Gitter der K- und J-Atome.

Die Indizes der Reflexionsflächen und die Hauptzüge des Intensitätsverlaufes der Linien genügen also schon, um die Lage der K- und

J-Atome festzustellen. Die Anordnung der O-Atome kann man nur durch Intensitätsberechnungen finden.

Ehe wir zu dieser Aufgabe übergehen, werden wir einige Betrachtungen über die Symmetrieeigenschaften des gefundenen **K-J-Gitters** anstellen.

Zuerst hat das Gitter zwei Systeme von tetragonalen Schraubenachsen mit der Schraubenkomponente $\tau = \frac{c}{4}$, nämlich die rechtsdrehenden Achsen:

$$[0, 0, 1]_{0, 1/4}, \quad [0, 0, 1]_{1/2, 1/4}, \quad [0, 0, 1]_{0, -1/4}, \quad [0, 0, 1]_{1/2, -1/4}$$

und die linksdrehenden Achsen:

$$[0, 0, 1]_{1/4, 0}, \quad [0, 0, 1]_{1/4, 1/2}, \quad [0, 0, 1]_{-1/4, 0}, \quad [0, 0, 1]_{-1/4, 1/2}.$$

Es hat zwei Systeme von Gleitspiegelebenen, senkrecht zur tetragonalen Achse:

$$(0, 0, 1)_{1/8} \quad \text{und} \quad (0, 0, 1)_{-3/8}$$

mit der Gleitkomponente $\frac{a}{4} i_x + \frac{a}{4} i_y$, und

$$(0, 0, 1)_{-1/8} \quad \text{und} \quad (0, 0, 1)_{3/8}$$

mit der Gleitkomponente $\frac{a}{4} i_x - \frac{a}{4} i_y$.

Endlich hat es zwei Systeme von Spiegelebenen, parallel zur tetragonalen Achse, nämlich die Diagonalebenen:

$$(1, 1, 0)_0, \quad (1, 1, 0)_{1/2}$$

und

$$(1, -1, 0)_0, \quad (1, -1, 0)_{1/2}.$$

Außerdem findet man im Gitter noch viele andere Symmetrieelemente, die aber alle schon durch die drei genannten gegeben sind. Von Bedeutung für das Folgende sind nur die Symmetriezentren. Eines von diesen, $\left[\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right]$ werden wir später als Koordinatenanfangspunkt wählen.

Die Schraubenachsen, Gleitspiegel- und Spiegelebenen kennzeichnen das Gitter als ein ditetragonal-bipyramidales oder holoëdrisches Gitter. Nun kristallisieren die Alkaliperjodate, Silber- und Ammoniumperjodat nach Groth in tetragonalen Bipyramiden. Das Ammonium- und das Natriumsalz sind außerdem ditetragonal. Ich nahm daher zuerst an, daß alle diese Verbindungen ditetragonale Symmetrie hätten, und versuchte die Sauerstoffatome in Übereinstimmung damit zu bringen. Es gibt dann verschiedene Möglichkeiten, die alle versucht wurden, ohne daß es gelang, die berechneten Intensitäten mit den beobachteten in Übereinstimmung

zu bringen. (Die Rechnungen werden hier nicht gegeben.) Die Kristalle müssen daher von niedrigerer und zwar tetragonal-bipyramidaler Symmetrie sein, indem die vertikalen Spiegelebenen fortfallen. Die grundlegenden Symmetrieelemente werden dann nur die tetragonalen Schraubenachsen und die darauf senkrechten Gleitspiegelebenen. Während das Gitter der K- und J-Atome auch der holoëdrischen Raumgruppe D_{4h}^{19} entspricht, gehört das ganze $K_2J_2O_8$-Gitter der Raumgruppe C_{4h}^{6} an, die nur eine einzige Möglichkeit für das Anbringen der O-Atome gibt. Die angegebene Elementarzelle des $K_2J_2O_8$-Gitters ist insofern von der der Raumgruppe verschieden, als sie zwei von diesen und also auch die doppelte Anzahl zusammengehöriger Punkte enthält.

Wir werden nun die allgemeinste zusammengehörige Punktsammlung dieses Gitters finden, indem wir von einem willkürlichen Punkte $[[x, y, -z]]$ ausgehen. Dieser Punkt geht durch Gleitspiegelung in $(0, 0, 1)_{1/8}$ in $[[\frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}+z]]$ über, und dieser Punkt läßt sich wieder durch Gleitspiegelung in $(0, 0, 1)_{1/8}$ und $(0, 0, 1)_{3/8}$ in die Punkte $[[\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, -z]]$, $[[\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z]]$ und $[[x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z]]$ überführen. Die drei letzten Punkte bilden zusammen mit $[[x, y, -z]]$ ein flächenzentriertes Gitter, und die ganze Punktsammlung besteht somit aus flächenzentrierten Gittern. Von den vier Punkten eines solchen Gitters ist es nur nötig, einen anzugeben, den ich im folgenden mit Grundpunkt bezeichnet habe.

$[[x, y, -z]]$ kann man durch wiederholte Schraubung um die Achsen $[0, 0, 1]_{1/4, 0}$ und $[0, 0, 1]_{0, 1/4}$ in die Punkte

$$[[\tfrac{1}{4}+y, \tfrac{1}{4}-x, \tfrac{1}{4}-z]], \quad [[-x, -y, -z]], \quad [[\tfrac{1}{4}-y, \tfrac{1}{4}+x, \tfrac{1}{4}-z]]$$

und ebenso $[[\frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}+z]]$ in die Punkte

$$[[-y, x, z]], \quad [[\tfrac{1}{4}-x, \tfrac{1}{4}-y, \tfrac{1}{4}+z]], \quad [[y, -x, z]]$$

überführen. Indem wir den Symmetriepunkt $[[\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}]]$ als Ursprung wählen, bekommen diese acht Grundpunkte folgende Koordinaten:

$$\begin{array}{ll}
[[-\tfrac{1}{8}-x, -\tfrac{1}{8}-y, -\tfrac{1}{8}-z]], & [[\tfrac{1}{8}+x, \tfrac{1}{8}+y, \tfrac{1}{8}+z]], \\
[[-\tfrac{1}{8}+x, -\tfrac{1}{8}+y, -\tfrac{1}{8}-z]], & [[\tfrac{1}{8}-x, \tfrac{1}{8}-y, \tfrac{1}{8}+z]], \\
[[-\tfrac{1}{8}-y, -\tfrac{1}{8}+x, -\tfrac{1}{8}+z]], & [[\tfrac{1}{8}+y, \tfrac{1}{8}-x, \tfrac{1}{8}-z]], \\
[[-\tfrac{1}{8}+y, -\tfrac{1}{8}-x, -\tfrac{1}{8}+z]], & [[\tfrac{1}{8}-y, \tfrac{1}{8}+x, \tfrac{1}{8}-z]].
\end{array}$$

Jedem dieser acht Punkte gehört nun ein flächenzentriertes Gitter an. Die Anzahl zusammengehöriger Punkte ist daher $4 \cdot 8 = 32$. Die

32 O-Atome im $K_2J_2O_8$-Gitter müssen eine solche Punktsammlung bilden. Die Grundpunkte der zwei flächenzentrierten K-Gitter und J-Gitter sind:

$$\text{K:}\quad [[-\tfrac{1}{8}, -\tfrac{1}{8}, -\tfrac{1}{8}]], \qquad [[\tfrac{1}{8}, \tfrac{1}{8}, \tfrac{1}{8}]],$$
$$\text{J:}\quad [[-\tfrac{1}{8}, -\tfrac{1}{8}, -\tfrac{5}{8}]], \qquad [[\tfrac{1}{8}, \tfrac{1}{8}, \tfrac{5}{8}]].$$

Strukturfaktor. Der Strukturfaktor eines einfachen flächenzentrierten Gitters ist früher angegeben [Gleichung (5)]. Den Strukturfaktor des ganzen $K_2J_2O_8$-Gitters erhält man, wenn man den aus den Grundpunkten hergeleiteten Strukturfaktor mit S_{Fl} multipliziert. S_{Fl} ist nun für gemischte Indizes gleich Null, sonst gleich 4. Wir berücksichtigen deshalb nicht mehr Flächen mit gemischten Indizes und dürfen dann den konstanten Faktor S_{Fl} streichen und mit dem Strukturfaktor der Grundpunkte rechnen.

Wegen der Gleichung

$$e^{ix} + e^{-ix} = 2\cos x \tag{9}$$

fallen alle imaginären Glieder aus dem Strukturfaktor fort. Indem wir die Größen

$$\left.\begin{aligned} A &= 2\pi\left(\frac{h_1 + h_2 + h_3}{8}\right) = \frac{\pi}{4}(h_1 + h_2 + h_3), \\ \alpha &= 2\pi x, \quad \beta = 2\pi y, \quad \gamma = 2\pi z \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

einführen, geben die verschiedenen Atome folgende Beiträge zum Strukturfaktor:

$$\begin{aligned} &\text{K:} \quad 2\,\mathrm{K}\cos A, \\ &\text{J:} \quad 2\,\mathrm{J}\cos(A + \pi h_3) = 2\,\mathrm{J}\cos A\cos\pi h_3, \\ &\text{O:} \quad 2\,\mathrm{O}\left\{\begin{aligned} &\cos(A + h_1\alpha + h_2\beta + h_3\gamma) \\ &+ \cos(A - h_1\alpha - h_2\beta + h_3\gamma) \\ &+ \cos(A + h_1\beta - h_2\alpha - h_3\gamma) \\ &+ \cos(A - h_1\beta + h_2\alpha - h_3\gamma) \end{aligned}\right\}. \end{aligned}$$

Die chemischen Symbole bedeuten hier das Reflexionsvermögen der Atome. Der letzte Ausdruck läßt sich durch Anwendung der Gleichung

$$\cos u + \cos v = 2\cos\frac{u+v}{2}\cdot\cos\frac{u-v}{2} \tag{11}$$

in den folgenden überführen:

$$4\,\mathrm{O}\left\{\begin{aligned} &\cos(A + h_3\gamma)\cos(h_1\alpha + h_2\beta) \\ &+ \cos(A - h_3\gamma)\cos(h_1\beta - h_2\alpha) \end{aligned}\right\}.$$

Der Strukturfaktor des ganzen Gitters wird demnach, indem man wieder mit 2 kürzt:

$$S = (\mathrm{K} + (-1)^{h_3}\mathrm{J})\cos A + 2\,\mathrm{O}\left\{\begin{aligned} &\cos(A + h_3\gamma)\cos(h_1\alpha + h_2\beta) \\ &+ \cos(A - h_3\gamma)\cos(h_1\beta - h_2\alpha) \end{aligned}\right\}. \tag{12}$$

Die Ebenen, die man mit den Indizes (h_1, h_2, h_3) durch Vertauschen von h_1 und h_2 und Änderung der Vorzeichen darstellen kann, teilen sich in zwei Gruppen, jede mit ihrem Strukturfaktor, die wir S_1 und S_2 nennen. Wenn $h_1 = h_2$ oder $h_1 = 0$ bzw. $h_2 = 0$, hat man:

$$S_1 = S_2 = S. \tag{13}$$

Die Intensitäten der Reflexionslinien sind nach folgenden Formeln berechnet:

$$J = \frac{\frac{\nu}{2}(S_1^2 + S_2^2)}{h_1^2 + h_2^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 h_3^2}, \tag{14}$$

wenn $h_1 \gtrless h_2$, und

$$J = \frac{\nu S^2}{h_1^2 + h_2^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 h_3^2}, \tag{14a}$$

wenn $h_1 = h_2$ oder $h_1 = 0$ bzw. $h_2 = 0$. ν ist die Zahl der Ebenen (h_1, h_2, h_3).

Bestimmung der Parameter. Wegen der symmetrischen Verteilung der Atome ist die Lage eines einzelnen O-Atoms nur über ein 32stel der Basis zu suchen. Man darf sich z. B. für α und β auf die Intervalle beschränken:

$$\alpha > 0, \quad \beta > 0, \quad \alpha + \beta < 90^\circ,$$

und da α und β vertauschbar sind, darf man noch hinzufügen:

$$\alpha > \beta.$$

Man hat nun verschiedene Anhaltspunkte für eine grobe Schätzung der Parameter. Für $\alpha = \beta$ wird der Kristall ditetragonal. In diesem Falle bekommt man, wie die ursprünglichen Rechnungen zeigten, immer erhebliche Unstimmigkeiten. α muß daher bedeutend größer als β sein. Die Reflexionslinien (2, 2, 0) und (4, 0, 0) zeigen außerdem, daß α und β nicht beide zu klein sein dürfen. Wir drücken es so aus:

$$\alpha \gg \beta, \quad \alpha + \beta \gg 0.$$

Nun zeigen weiter die Linien (0, 0, 4) und (0, 0, 8), daß γ nicht zu nahe an den Werten 0°, 45°, 90°, 135° usw. liegen darf. Wählt man passende Anfangswerte für α und β, z. B. $\alpha = 60^\circ$, $\beta = 30^\circ$, so findet man bald, daß γ in dem Intervall $45^\circ < \gamma < 90^\circ$ liegen muß, und zwar ungefähr in der Mitte des Intervalls.

Die noch vorhandenen Unstimmigkeiten zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten lassen sich durch sukzessive Änderungen der

Parameter beseitigen, ohne daß neue Unstimmigkeiten auftreten, ein Zeichen dafür, daß man die richtige Struktur gefunden hat.

Wegen der mühsamen Rechnungen und in Anbetracht dessen, daß man drei Parameter zu bestimmen hat, ist es natürlich nicht möglich, exakte Grenzen für diese anzugeben. Man bekommt aber sehr gute Übereinstimmung, wenn man folgende Parameterwerte wählt:

$$\underline{\alpha = 65^0}, \quad \underline{\beta = 25^0}, \quad \underline{\gamma = 65^0}. \tag{15}$$

Das entspricht folgenden Werten der Koordinaten x, y und z:

$$\underline{x = \tfrac{13}{72} = 0{,}18}, \quad \underline{y = \tfrac{5}{72} = 0{,}07}, \quad \underline{z = \tfrac{13}{72} = 0{,}18}. \tag{15a}$$

In der Tabelle 2 sind die berechneten und geschätzten Intensitäten der α-Linien angegeben. Die Intensität der stärksten Linie ist in beiden Fällen willkürlich gleich 100 gesetzt. Die Übereinstimmung ist augenfällig gut und läßt keinen Zweifel übrig, daß die gefundene Struktur die richtige ist. Noch deutlicher ist dies aus dem Intensitätsdiagramm Fig. 5 zu ersehen. Als Abszisse ist die mit $\sin^2\varphi$ proportionale Größe $h_1^2 + h_2^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 h_3^2$ gewählt. Die Höhe der vertikalen Linien gibt die Intensitäten der Reflexionslinien an. Um die Vergleichung noch mehr

Tabelle 2.

Intensität der Reflexionslinien von $K_1J_2O_8$.

$\alpha = 65^0$, $\beta = 25^0$, $\gamma = 65^0$,

$x = 0{,}18$, $y = 0{,}07$, $z = 0{,}18$.

h_1, h_2, h_3	$h_1^2 + h_2^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 h_3^2$	Intensität der Linien ber.	Intensität der Linien beob.	h_1, h_2, h_3	$h_1^2 + h_2^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 h_3^2$	Intensität der Linien ber.	Intensität der Linien beob.
1 1 1	2,41	31	20	5 1 1	26,41	} 8	15
2 0 2	4,66	} 100	100	0 0 8	26,52		
1 1 3	5,73			3 3 5	28,36	3	—
0 0 4	6,63	15	20	5 1 3	29,73	6	5
2 2 0	8,00	19	30	3 1 7	30,31	7	10
3 1 1	10,41	11	25	4 4 0	32,00	6	10
1 1 5	12,36	1	—	5 3 1	34,41	} 51	60
3 1 3	13,73	4	10	2 2 8	34,52		
2 2 4	14,63	33	50	4 2 6	34,92		
4 0 0	16,00	12	25	6 0 2	37,66	13	25
3 3 1	18,41	2	—	4 4 4	38,63	13	20
2 0 6	18,92	25	35	6 2 0	40,00	18	25
3 1 5	20,36	11	15	4 0 8	42,52	13	15
4 2 2	21,66	} 46	60	2 0 10	45,44	10	15
3 3 3	21,73			6 2 4	46,63	19	35
4 0 4	22,63	} 25	35				
1 1 7	22,31						

zu erleichtern, ist in Fig. 4 eine Vergrößerung der einen Hälfte des Films mit Numerierung der Linien über dem Intensitätsdiagramm dargestellt.

In Fig. 6 ist die Lage der Sauerstoffatome angegeben, indem ein Viertel der Basis gezeichnet ist. Fig. 7 gibt die entsprechende horizontale Projektion wieder. Um jedes K-Atom bilden vier Sauerstoffatome ein Tetraeder, das längs der c-Achse gestreckt ist. Ebenso bilden um jedes J-Atom vier Sauerstoffatome ein näherungsweise reguläres Tetraeder, das jedoch längs derselben Achse ein wenig zusammengedrückt ist. Dieses stark zusammengezogene Jod-Sauerstofftetraeder dürfen wir mit dem chemischen $\overset{-}{JO_4}$-Ion identifizieren.

Die Abstände und Größe der Atome. Wir werden jetzt die gegenseitigen Abstände der Atome betrachten. Wir fassen z. B. das (in

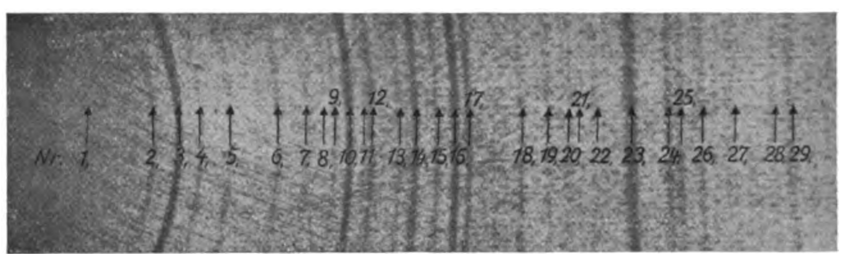


Fig. 4.

Fig. 6) obere, nach links gelegene O-Atom ins Auge. Sein Abstand von den K-Atomen 1 und 2 ist ungefähr derselbe, $d_1 = 2{,}77$ Å, $d_2 = 2{,}80$ Å, während sein Abstand von dem J-Atom 3, $d_3 = 1{,}80$ Å ist. Es liegen auch diese vier Atome in derselben Ebene und die zwei K-Atome und das J-Atom bilden angenähert ein reguläres Dreieck. Dadurch wird bis zu einem gewissen Grade die Gleichgewichtslage der O-Atome verständlich.

Um ein Kristallgitter anschaulicher zu machen, pflegt man oft sich die Atome als starre Kugeln vorzustellen, die einander berühren und dadurch die Größe und Festigkeit des Gitters bedingen. Die Radien dieser Kugeln nennt man dann Atom- bzw. Ionenradien. Diese Radien stehen wahrscheinlich in enger Beziehung zu den Dimensionen der äußeren Elektronenhülle der Atomreste. Durch eine äußerst kleine Parameteränderung kann jedes Sauerstoffatom mit zwei K-Atomen und einem J-Atom in Berührung kommen. Jedes K-Atom berührt dann im ganzen acht O-Atome und alle Atome im Gitter sind gewissermaßen miteinander verbunden. Die absolute Größe der Radien ist jedoch noch nicht festgelegt, denn die Radien der O-Atome können beliebig gewählt werden. Um

diese zu finden, wollen wir hier versuchsweise annehmen, daß auch die einander nächstliegenden O-Atome einander berühren, d. h. die um das J–Atom liegenden O-Atome. Dann bekommt man folgende Radien:

$$\left.\begin{aligned} \varrho_O &= 1{,}41\ \text{Å}, \\ \varrho_J &= 0{,}39\ \text{Å}, \\ \varrho_K &= 1{,}36 - 1{,}39\ \text{Å}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Diese Werte sind keineswegs unwahrscheinlich. Nach den Kosselschen Vorstellungen dürfen wir annehmen, daß das K-Atom ein Elektron,

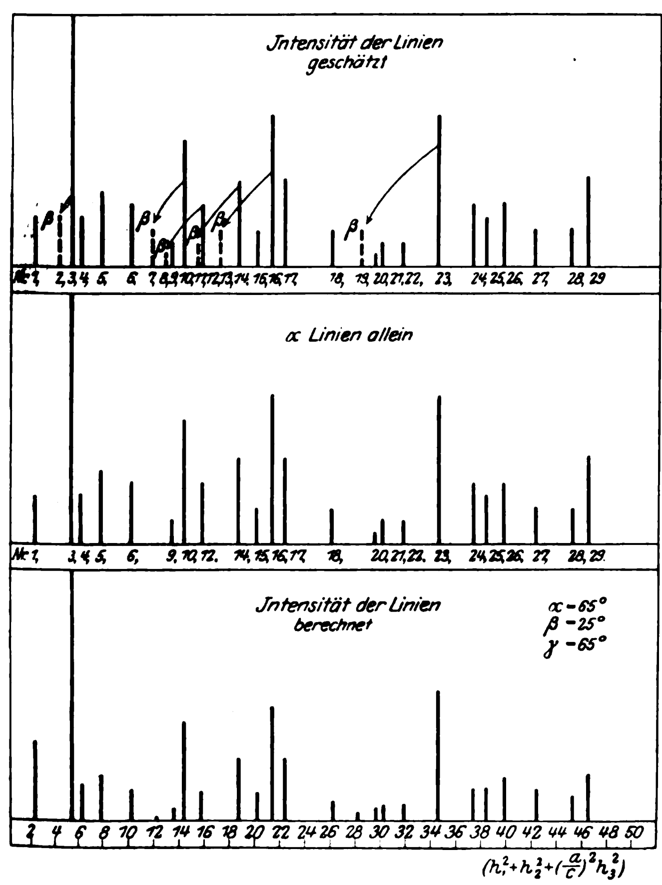


Fig. 5.

das J-Atom sieben Elektronen abgegeben hat. Von diesen acht Elektronen haben die vier Sauerstoffatome je zwei aufgenommen. Hierdurch erklärt

sich der kleine Radius des J-Rumpfes, indem die äußerste Elektronenhülle abgebaut ist und die übrigen Elektronenhüllen von der stark überwiegenden Kernladung zusammengezogen werden. In dem K Cl-Gitter ist der kleinste Abstand zwischen K- und Cl-Ion 3,13 Å. Die Ionen haben wahrscheinlich dieselbe Elektronenkonfiguration wie das Edelgas Argon, die K-Ionen müssen aber wegen ihrer höheren Kernladung kleiner sein als die Cl-Ionen. Das gibt als obere Grenze für ϱ_K 1,56 Å. Die K-Ionen dürfen auch nicht größer sein als das neutrale Argonatom, dessen Radius man auf gaskinetischem Wege zu $\varrho_A = 1,38$ Å geschätzt hat. Die O-Ionen haben wahrscheinlich die Neonkonfiguration. Wegen ihrer um zwei Einheiten kleineren Kernladung dürfen wir aber annehmen, daß sie größer als die Neonatome sind. Es ist $\varrho_{Ne} = 1,17$ Å, wodurch der gefundene Wert $\varrho_O = 1,41$ Å plausibel wird. Den angegebenen Wert von ϱ_J wird man vielleicht noch diskutieren können. Es steht jedoch fest, daß er sehr klein ist.

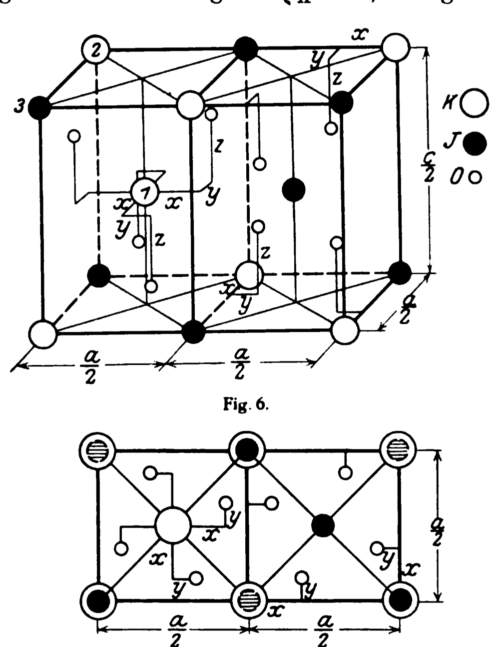


Fig. 6.

Fig. 7.

Wir können uns demnach den Aufbau des Gitters folgendermaßen vorstellen. Die siebenfach positiv geladenen J-Rümpfe ziehen je vier doppelt negativ geladene Sauerstoffatome sehr stark an und bilden dadurch die einfach negativ geladenen JO_4-Ionen. Diese vier O-Atome ordnen sich in ein Tetraeder und die kräftige Anziehung durch den J-Rumpf wird erst dadurch aufgehoben, daß die äußersten Elektronenschalen der O-Atome aneinander oder zu nahe an die äußerste Schale des J-Rumpfes rücken. Diese JO_4-Ionen zusammen mit den positiven K-Ionen bilden das ganze Gitter, indem sie einander anziehen, bis durch die abstoßenden Kräfte der äußeren Elektronenschalen Gleichgewicht erreicht ist. Das JO_4-Tetraeder wird gleichzeitig ein wenig in der Richtung der c-Achse zusammengedrückt.

Zusammenfassung.

1. Das Gitter von $K_2 J_2 O_8$, Kaliummetaperjodat, ist gefunden. Es enthält zwei flächenzentrierte K-Gitter und zwei flächenzentrierte J-Gitter, die je ein diamantenähnliches Gitter bilden, und außerdem acht flächenzentrierte O-Gitter.

2. Um die Intensität der Reflexionslinien richtig wiederzugeben, muß man eine tetragonal-bipyramidale Struktur annehmen. Das Gitter gehört der Raumgruppe C_{4h}^{6} an und die Sauerstoffatome bilden deren allgemeinste zusammengehörige Punktsammlung mit drei Freiheitsgraden.

3. Die aus den Atomabständen hergeleiteten „Ionenradien" deuten darauf hin, daß die Atome durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen edelgasähnliche Konfigurationen bekommen haben.

Diese Arbeit ist im Physikalischen Institut in Oslo ausgeführt. Dabei hat Herr Prof. L. Vegard die nötige Apparatur zu meiner Verfügung gestellt und die Arbeit mit größtem Interesse verfolgt, wofür ich mir erlaube, ihm meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Oslo, Physikalisches Institut. August 1926.

Die Zahl der Dispersionselektronen in der Undulationsmechanik.

Von F. London in Stuttgart.

(Eingegangen am 19. August 1926.)

Begründung bekannter Stabilitätssätze der Dispersionstheorie vom Gesichtspunkt der Schrödingerschen Mechanik. Die wellenmechanische Deutung der elektrischen Ladungsdichte erfährt eine Bestätigung.

Kürzlich hat Schrödinger [1]) eine Quantentheorie der Dispersion gegeben, welche eine ganz bestimmte konkrete Ausfüllung des seinerzeit von Kramers [2]) sowie von Kramers und Heisenberg [3]) angegebenen Formelschemas bedeutet. Vorher bereits hatte man versucht, in der bisher üblichen Weise der „verschärften“ Anwendung des Korrespondenzprinzips nähere Aussagen über die noch unbekannten quantenmechanischen Größen, die in der Kramersschen Dispersionsformel unbestimmt blieben, zu gewinnen. Die wichtigste Aussage, die sich auf diesem heuristischen Wege bot, war der von Kuhn [4]) und Thomas [5]) vorgeschlagene Summensatz, welchen Thomas und Reiche [6]) weiterhin zu wichtigen Schlüssen über die damals noch unbekannten Linienintensitäten in einfachen Fällen anwandten. So wegbereitend gerade diese Versuche für die Auffindung der zugrunde liegenden quantenmechanischen Gesetze geworden sind, man wird sich mit jener induktiven Begründung nachher nicht zufrieden geben. Um so wichtiger erscheint eine Ableitung des Thomas-Kuhnschen Summensatzes vom Gesichtspunkte der Undulationsmechanik, als er einen Zusammenhang mit der Anzahl der Dispersionselektronen herstellt und somit eine direkte Prüfung der von Schrödinger vermuteten, aber noch problematischen Deutung der elektrischen Ladungsdichte gestattet.

Sei

$$\mathfrak{M} = \frac{e^2}{4\pi^2 m}\mathfrak{E}\left\{\sum_a \frac{f_a}{\nu_a^2 - \nu^2} - \sum_e \frac{f_e}{\nu_e^2 - \nu^2}\right\}\cos 2\pi\nu t \qquad (1)$$

das streuende Moment pro Atom (e, m Ladung und Masse des Elektrons; $\mathfrak{E}$, ν Amplitude und Frequenz des auffallenden Lichtes; ν_a und ν_e Ab-

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys., im Erscheinen.
[2]) H. A. Kramers, Nature **113**, 673, 1924; **114**, 310, 1924.
[3]) H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925.
[4]) W. Kuhn, ebenda **33**, 408, 1925.
[5]) W. Thomas, Naturw. **13**, 627, 1925.
[6]) F. Reiche und W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925.

sorptions- bzw. Emissionseigenfrequenzen), so behauptet der Thomas-Kuhnsche Summensatz (fehlende Entartung zunächst vorausgesetzt), daß die Größen f_a und f_e, welche durch die damals unbekannten Linienintensitäten bestimmt sind, die Relation erfüllen:

$$\sum f_a - \sum f_e = z \quad (= \text{Anzahl der Dispersionselektronen im Atom}). \qquad (2)$$

Schrödinger findet für das streuende Moment $\mathfrak{M}$ des Atoms im Zustand mit dem Eigenwert E_k [l. c., Gleichung (23)]:

$$\mathfrak{M} = 2\,|\mathfrak{E}|\cos 2\pi\nu t \sum_n \frac{(E_k - E_n)\, a_{kn} b_{kn}}{(E_k - E_n)^2 - h^2\nu^2}; \qquad (3)$$

hierbei ist

$$a_{kn} = \int \sum_i \mathfrak{r}_i e_i u_k u_n\, d\tau, \qquad \sum \mathfrak{r}_i e_i = \text{elektr. Moment des Atoms},$$

$$b_{kn} = \int \sum_i \mathfrak{s}_i e_i u_k u_n\, d\tau, \qquad \sum \mathfrak{s}_i e_i = \text{Komponente desselben} \parallel \mathfrak{E}.$$

Der Vergleich von (3) mit (1) zeigt, daß die negativen Glieder in (3) für $E_k < E_n$ von selbst berücksichtigt werden, und daß dementsprechend

$$\frac{e^2}{4\pi^2 m}\sum f \quad \text{mit} \quad \frac{2}{h^2}\sum_n (E_k - E_n)\int \sum_i \mathfrak{r}_i e_i u_k u_n\, d\tau \int \sum_j \mathfrak{s}_j e_j u_k u_n\, d\tau \qquad (4)$$

zu identifizieren ist. Wir erwarten also:

$$\frac{8\pi^2 m}{e^2 h^2}\sum_n (E_k - E_n)\int \sum_i \mathfrak{r}_i e_i u_k u_n\, d\tau \int \sum_j \mathfrak{s}_j e_j u_k u_n\, d\tau = z \qquad (5)$$

unabhängig von k.

Die Richtung des elektrischen Vektors sei x; wir betrachten zunächst den Beitrag z_1 zu der Summe (5), der von der y-Komponente des Streumomentes herrührt:

$$z_1 = \frac{8\pi^2 m}{e^2 h^2}\sum_n \int (E_k - E_n)\sum_i x_i e_i u_k u_n\, d\tau \int \sum_j y_j e_j u_k u_n\, d\tau.$$

Mit Hilfe der Wellengleichung ersetzen wir $\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_k - E_n)\, u_k u_n$ durch $u_n \Delta u_k - u_k \Delta u_n$:

$$z_1 = \frac{1}{e^2}\sum_n \int \sum_i x_i e_i (u_n \Delta u_k - u_k \Delta u_n)\, d\tau \,.\int \sum y_j e_j u_k u_n\, d\tau,$$

durch „Wälzung“ [1]):

$$z_1 = \frac{1}{e^2}\sum_n \int \sum_i [x_i e_i \Delta u_k - \Delta(x_i e_i u_k)]\, u_n\, d\tau \int \sum_j [y_j e_j u_k]\, u_n\, d\tau,$$

[1]) Siehe E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79, 739, 1926.

das gestattet, die Vollständigkeitsrelation des orthogonalen Funktionensystems u_n anzuwenden:

$$z_1 = -\frac{2}{e^2}\int\Big(\sum_i e_i \frac{\partial u_k}{\partial x_i}\Big)\Big(\sum_j e_j y_j u_k\Big) d\tau.$$

Durch Wälzung des Operators $y_j \frac{\partial}{\partial x_i}$ ändert sich das Vorzeichen, die Form des Ausdrucks bleibt ungeändert. Das ist nur möglich, wenn er verschwindet: $z_1 = 0$.

Im allgemeinen werden die Summanden von z_1 bereits einzeln verschwinden, denn das Moment des Streulichtes hat im allgemeinen keine Komponente in der Richtung senkrecht zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes [1]). Es ist dann gerechtfertigt, die Thomas-Kuhnsche Summe mit der Summe der x-Komponenten des Streumoments (d. h. mit der zu $\mathfrak{E}$ parallelen Komponente von $\mathfrak{M}$) zu identifizieren: Der Betrag dieser x-Komponente ist gleich dem Betrag des Momentenvektors selbst.

Betrachten wir also jetzt den Anteil z_2 von (5), der von dem Streumoment in der x-Richtung ($\parallel \mathfrak{E}$) herrührt. Dazu hat man nur in der Berechnung von z_1 überall y durch x zu ersetzen. Man erhält dementsprechend:

$$z_2 = -\frac{2}{e^2}\int\Big(\sum_i e_j x_j u_k \sum_i e_i \frac{\partial u_k}{\partial x_i}\Big) d\tau.$$

Durch Wälzung der Operatoren $x_j \frac{\partial}{\partial x_i}$ wie oben erkennt man das Verschwinden der Glieder mit $i \neq j$. Es bleiben die Glieder mit $i = j$:

$$z_2 = -\frac{2}{e^2}\sum_j e_j^2 \cdot \int u_k x_j \frac{\partial u_k}{\partial x_j} d\tau. \tag{6}$$

[1]) Das ist immer dann der Fall, wenn die Atome hinsichtlich ihrer räumlichen Orientierung entartet sind. Man kann dann eine Hilfsbetrachtung Heisenbergs (W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925; siehe auch Thomas und Reiche, l. c., Anhang) ohne weiteres wellenmechanisch nachbilden. Die Aufhebung der Entartung durch das Heisenbergsche Hilfsfeld bedeutet die Abspaltung allgemeiner Kugelfunktionen von den Eigenfunktionen hinsichtlich der Abhängigkeit von den Polarwinkeln. Diese führen in einfacher Weise (E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926) zu den Polarisationssätzen der Zeemanaufspaltungen, an welche die oben genannten Schlüsse anknüpfen. — Übrigens lassen sich in derselben Weise die von W. Pauli (Handb. d. Phys. XXIII, Kap. 1, Ziff. 18) mitgeteilten Stabilitätsrelationen entnehmen, welche für das Fehlen einer endlichen magnetischen Doppelbrechung bei beliebig schwachen Feldern verantwortlich zu machen sind: Sie werden von den Hönl-Kronigschen Zeemanintensitätsformeln identisch erfüllt, welche ebenfalls aus der Aufspaltung der Eigenfunktionen in allgemeine Kugelfunktionen unmittelbar folgen.

Das Integral verschwindet nicht, man erhält den Wert $-\frac{1}{2}$, wenn $\int u_k^2 \, d\tau = 1$ normiert ist. Der Summationsindex j durchläuft die Anzahl z der Dispersionselektronen; hat jedes die Ladung $e_j = e$, so erhält in der Tat die Summe z_2 den Wert z.

Vom Gesichtspunkt der Matrizenmechanik ist dieses Resultat in gewissem Sinne trivial; war doch gerade der f-Summensatz, wenigstens in spezieller Form, für Heisenberg der Leitfaden zur Auffindung der neuen „Quantenbedingung" gewesen[1]); wir sind jetzt aber imstande, unseren Betrachtungen größere Allgemeinheit zu geben.

Der Fall der Entartung läßt sich mit denselben Überlegungen, wie sie Thomas und Reiche, l. c, mitgeteilt haben, durch Zusammenschieben der nicht entarteten Eigenwerte erledigen und bietet nichts Neues. Wichtiger scheint uns das Ergebnis zu sein, welches aus der obigen Ableitung abgelesen werden kann, daß die so bestimmte Zahl der Dispersionselektronen wirklich unabhängig von der Orientierung des Atoms — nämlich stets durch das streuende Moment parallel zu $\mathfrak{E}$ gegeben wird. Erst hiermit finden die Schlüsse über die Elektronenzahl aus der Streuung von Röntgenstrahlen an regellos orientierten Atomen, welche seinerzeit zu der Rutherfordschen Kernatomvorstellung auf Grund der klassischen Thomsonschen Theorie geführt hatten, nachträglich ihre quantentheoretische Rechtfertigung.

Wenden wir uns weiterhin zu dem sogenannten inkohärenten Teile der Streustrahlung von der Frequenz $\nu \pm \nu_0$, der von Kramers und Heisenberg, l. c., im Anschluß an eine Betrachtung von Smekal postuliert wurde. Nach Schrödinger haben wir einen solchen Anteil immer dann zu erwarten, wenn mehrere Eigenschwingungen gleichzeitig angeregt sind, die zu Schwebungen, d. h. Ausstrahlung Anlaß geben. Es seien die Eigenwerte E_k und E_l angeregt.

Der kohärente Anteil von der Frequenz ν ergibt [entsprechend wie in (6)] für den Ausdruck z_2:

$$z_2^* = -\frac{2}{e^2} \sum_j e_j^2 \left\{ \int u_k x_j \frac{\partial u_k}{\partial x_j} d\tau + \int u_l x_j \frac{\partial u_l}{\partial x_j} d\tau \right\}.$$

Infolge des Schrödingerschen Erhaltungssatzes[2]) der Elektrizität ist jetzt nicht wie oben jedes Integral für sich $= -\frac{1}{2}$, sondern gerade die Summe. Das ergibt wieder: $z_2^* = z$.

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925.

[2]) Er garantiert die Erhaltung der als elektrische Ladungsdichte gedeuteten Summe $\sum \int u \bar{u} \, d\tau$, summiert über alle erregten Eigenschwingungen.

Also auch während des Emissionsprozesses ist die kohärente Streustrahlung ein Maß für die Anzahl der Dispersionselektronen. Dieses Resultat läßt sich vom Gesichtspunkt der Matrizenmechanik in der vorliegenden Form nicht erbringen, da sie keine Auskunft über die Verteilung der Anregung auf die einzelnen Eigenschwingungen zu geben vermag.

Der inkohärente Anteil des Streumomentes von den Frequenzen $\nu \pm \frac{E_k - E_l}{h}$ liefert dann:

$$z_3 = -\frac{2}{e^2} \sum_j e_j^2 \left\{ \int u_k x_j \frac{\partial u_l}{\partial x_j} d\tau + \int u_l x_j \frac{\partial u_k}{\partial x_j} d\tau. \right\}.$$

Das erste Integral ist gleich dem negativen Wert des zweiten. Die inkohärente Streustrahlung ist, wie vorauszusehen, belanglos für die Bestimmung der Zahl der Dispersionselektronen.

Stuttgart, Physik. Institut d. Techn. Hochschule, August 1926.

Eiseneinkristalle.

II. Mitteilung: Magnetisierung, Hysterese und Verfestigung.

Von **Walther Gerlach** in Tübingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. September 1926.)

Es wird gezeigt, daß magnetische Messungen zum Nachweis außerordentlich feiner Veränderungen im Innern von Kristallen herangezogen werden können, und daß solche Untersuchungen ein Hilfsmittel zur Aufklärung der Veränderungen durch Kaltbearbeitung bilden.

In dieser Note[1]) soll gezeigt werden, daß die Ergebnisse, welche bei der magnetischen Untersuchung von Eiseneinkristallen erhalten wurden, geeignet erscheinen, von einem neuen Gesichtspunkt aus die Frage der Kaltbearbeitung und Vergütung von Metallen zu behandeln.

1. Die Herren W. Geiss und van Liempt[2]) haben in einer kürzlich veröffentlichten Notiz darauf hingewiesen, daß man zur Aufklärung der Vorgänge bei der Kaltbearbeitung elektrische Untersuchungen heranziehen kann, da der spezifische Widerstand und noch mehr der Temperaturkoeffizient des Widerstands sich bei der Kaltbearbeitung in erstaunlich starkem Maße ändern (Zunahme des spezifischen Widerstands, Abnahme des Temperaturkoeffizienten). Aus sehr subtilen röntgenspektroskopischen Untersuchungen von van Arkel[3]) weiß man, daß mit der Kaltbearbeitung kleine Gitterparameteränderungen eintreten (von der Größenordnung einiger Promille), welche bei „Vergütung“, wieder verschwinden. Geiss und van Liempt fanden nun, daß auch die veränderten, anomalen Werte des spezifischen Widerstands und seines Temperaturkoeffizienten mit der Erhitzung sich den normalen Werten nähern, um bei genügend hoher Erhitzung ganz normal zu werden; allerdings ist hierzu nach den genannten Autoren eine wesentlich höhere Temperatur — oder, wie hier hinzugefügt werden soll, bei niederer Erhitzungstemperatur eine wesentlich längere Erhitzungszeit — erforderlich, als van Arkel brauchte, um Gitterparameteränderungen von 0,2 Proz. unter den kleinsten wahrnehmbaren Wert von 0,05 Proz. herabzudrücken. „Die Änderung der Leitfähigkeit wird also nicht durch Gitterstörungen im rein geometrischen Sinne verursacht.“

[1]) I. Mitteilung ZS. f. Phys. **38**, 828, 1926 (zitiert l. c.).
[2]) W. Geiss und J. A. M. van Liempt, ZS. f. Metallkde., Juliheft 1926.
[3]) A. E. van Arkel, Physica **5**, 208, 1925.

Geiss und van Liempt machen es nun plausibel, daß die Theorie der elastischen Verspannung der Gleitebenen, welche, nach P. Ludwik in einer Verknüllung der Gleitebenen bestehend, die Verfestigung durch Kaltbearbeitung erklären soll, die Änderung der elektrischen Konstanten nicht erklären kann. Sie glauben vielmehr, daß die erhebliche Abnahme der Leitfähigkeit in einer Änderung des Zustands der äußeren Elektronen zu suchen ist, etwa in einer Deformation der Elektronenhüllen der Atome; sie können eine Anzahl anderer physikalischer Eigenschaftsänderungen aufzeigen, welche ebenfalls auf eine solche (oder ähnliche) Elektronentheorie der Kaltbearbeitung bzw. der Verfestigung hinweisen.

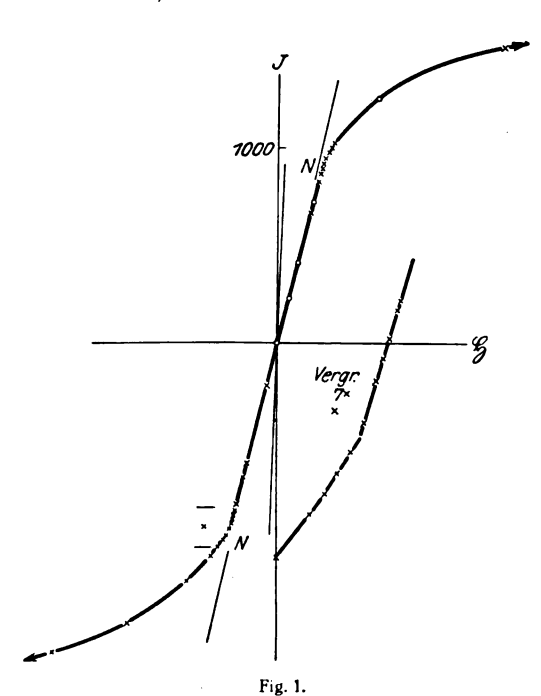


Fig. 1.

2. In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift veröffentlichten Experimentaluntersuchung (l. c.) wurde gezeigt, daß Eiseneinkristalle aus reinstem Eisen magnetische Eigenschaften haben, welche sehr verschieden sind von denen, welche man bisher an ferromagnetischen Materialien kannte. Vor allem konnte aber gezeigt werden, daß dieses ferromagnetische Verhalten nicht an den großen Kristall als solchen gebunden ist; vielmehr gab auch durch geeignete thermische Behandlung sehr feinkörnig kristallisierter Eisendraht dieselben charakteristischen Merkmale der Einkristalle. Diese bestehen in sehr kleiner (im Idealfall wohl verschwindender) Hysterese — kleiner Remanenz und kleiner Koerzitivkraft — und einem besonders auffallenden scharfen Knick in der Magnetisierungskurve beim Übergang von dem ersten geradlinig ansteigenden Teil in den zweiten zur Sättigung führenden Teil. Fig. 1 gibt aus der ersten Abhandlung die entsprechende Kurve, in welcher die Knickstelle in vergrößertem Maßstab eingezeichnet ist.

Durch Biegen und Wiedergeraderichten, d. h. durch „Kaltbearbeitung“, welche bei dem Einkristall und den sehr grobkristallinen Polykristallen zu einer starken mechanischen Verfestigung [1]) führte, wurden auch die magnetischen Eigenschaften völlig geändert. Und das gleiche tritt ein nach derselben überelastischen mechanischen Beanspruchung des thermisch behandelten feinkristallisierten Drahtes, obwohl hierbei die mechanischen Eigenschaften schon des Ausgangszustands gänzlich andere sind als die des Einkristalls oder des Polykristalls und obwohl bei der mechanischen Deformation die mechanischen Eigenschaften nicht entfernt so stark verändert werden wie die des Kristalls. Man sieht also, daß mit einer Kaltbearbeitung eine Änderung der magnetischen Eigenschaften verbunden ist, daß aber kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der mechanischen Verfestigung und den magnetischen Veränderungen besteht. Denn während der Einkristallstab eine sehr starke, der feinkristallisierte Stab eine nur geringe mechanische Verfestigung erhielt, zeigen beide eine in gleichem Maße starke Änderung des magnetischen Verhaltens: eine Zunahme der magnetischen Härte, die als „magnetische Verfestigung“ bezeichnet werden soll.

Hieraus ist zu folgern, daß die mechanische Kaltbearbeitung mindestens zwei Veränderungen des inneren Aufbaus des Materials bewirkt, von denen die eine, die magnetische Verfestigung, eine elektronentheoretische Deutung verlangt, während die magnetische Verfestigung nicht als Maß für die mechanische Verfestigung, als eine von ihr gesonderte Materialveränderung, wahrscheinlich jedoch als eine Vorstufe der Verfestigung (vgl. Abs. 4) zu betrachten ist. Die magnetischen Veränderungen bestehen vor allem in einer Verkleinerung der Anfangspermeabilität und einer hiermit Hand in Hand gehenden Abrundung des Knickes sowie im Auftreten von erheblichen Beträgen an Remanenz und Koerzitivkraft. Charakteristisch für diese magnetische Verfestigung durch Kaltbearbeitung ist ihre Rückbildung durch Erhitzen — „magnetische Vergütung“ —, wobei die idealen Verhältnisse des Ausgangszustands um so schneller erreicht werden, je länger und je hochgradiger diese Erhitzung ist. Daß Temperaturen unterhalb der sogenannten Rekristallisationstemperatur schon genügen, ist sicher, quantitativ jedoch noch nicht untersucht.

[1]) Ein 4 mm dicker grobkristalliner Draht läßt sich ganz mühelos zu einem Ring biegen. Das Aufbiegen gelingt nicht mehr, er ist verfestigt. Versucht man den Stab gewaltsam gerade zu richten, so bricht er glatt durch. Die Bruchstellen sind Kristallflächen, die offenbar nicht rosten (Beobachtungszeit bis jetzt acht Monate).

3. Die Gründe für die mechanische Verfestigung eines Kristalls durch Kaltbearbeitung sind in der makroskopischen Struktur desselben zu suchen, die mechanischen Eigenschaften des sehr feinkristallinen Materials aber wesentlich durch die zwischen den Kriställchen wirkenden Kräfte mitbedingt. Die magnetische Verfestigung in beiden Fällen ist aber in Veränderungen innerhalb sehr kleiner Bezirke der Kristalle zu lokalisieren (worüber im folgenden Abschnitt noch eine etwas quantitative Angabe gemacht werden soll). Daß die Kräfte zwischen den Kriställchen, also der feinkristallisierte Zustand als solcher, mit den magnetischen Eigenschaften nichts zu tun haben, zeigen sehr deutlich Versuche von Webster[1]) über die Magnetostriktion von Eiseneinkristallen; diese ergab sich in Größe und Vorzeichen abhängig von der Richtung der Magnetisierung relativ zur Richtung der kristallographischen Achsen. Die bekannte „normale" Magnetostriktionskurve mit dem Villarischen Punkt erhält man dann unmittelbar als Summe der Magnetostriktionen der Kristalle bei beliebiger Lage vieler Kriställchen in der untersuchten Probe, ohne daß andere Faktoren, die durch die Begrenzung der Kristallite aneinander erwartet werden könnten, zu berücksichtigen sind. Das gleiche Ergebnis gab die Diskussion der l. c. genannten Einkristall-, Polykristall- und Mikrokristalluntersuchungen: Nicht die Größe der Kristallite (oder ihre Zahl pro Volumeneinheit) ist in erster Linie für die magnetischen Eigenschaften maßgebend, sondern die Güte ihrer Ausbildung.

4. Es soll nun noch der Versuch gemacht werden, eine Angabe über die Größenordnungen des Bereichs zu gewinnen, welcher als Elementarmagnet anzusprechen ist. Hierzu wurde versucht, die Grenze der mechanischen Deformation zu finden, welche sich durch Änderung im magnetischen Verhalten noch nachweisen läßt. Man benutzte als Reagens für letzteres den Barkhauseneffekt. Ein Einkristallstab wurde elastisch gedehnt: es traten keinerlei Barkhausengeräusche auf. Wurde der Kristall dagegen auf Biegung beansprucht, so entstehen schon bei der geringsten elastischen Beanspruchung außerordentlich starke Magnetisierungsgeräusche. Der 6 cm lange, 3 mm dicke Stab war an einem Ende festgeklemmt, am anderen mit einem Gewicht von 1 g belastet. Belastung und Entlastung ergab in gleicher Weise lautes Rauschen im Telephon, also Änderungen der magnetischen Feinstruktur. Aus den genannten Daten läßt sich nun berechnen, daß bei der Biegungs-

[1]) D. Webster, Proc. Roy. Soc. (A) 109, 570, 1925.

beanspruchung die mittleren Verschiebungen von Atom zu Atom in der Größenordnung von 10^{-13} cm liegen, also in einem Bereich weit unterhalb dessen, den man durch Änderung der Gitterparameter oder des Kristallaufbaus nachweisen könnte. Solche Untersuchungen scheinen demnach geeignet, außerordentlich feine Änderungen der Struktur des Materials, die oben als Vorstufe der Verfestigung bezeichnet wurden, nachzuweisen.

Weiches Eisen (Handelsware) zeigt diesen Biegungseffekt ebenfalls recht stark, Stahl dagegen nicht. Dehnung gibt nur bei Überschreitung der Elastizitätsgrenze [1]) einen Barkhauseneffekt. Man kann somit auf eine langgestreckte Form der Elementarmagnete schließen, deren Länge sich aber vorerst nicht abschätzen läßt. Auch sprechen diese Versuche zugunsten der Hypothese, daß im „magnetisch reinen Eisen" die Elementarmagnete vorgebildet sind, der Magnetisierungsvorgang also nur in einer reversiblen Richtung derselben besteht. Auf diese Frage und ihren Zusammenhang mit den Vorstellungen R. Forrers werde ich später zurückkommen, sobald darauf abzielende Versuche abgeschlossen sind.

Tübingen, 6. September 1926.

[1]) H. Zschiesche, ZS. f. Phys. **11**, 201, 1922.

Hysteresefreie magnetische Vorgänge.

Von **Elsbeth Spuhrmann** in Königsberg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. September 1926.)

Bei Verkleinerung der Feldänderungen eines magnetischen Zyklus nimmt die Hysteresisfläche so stark ab, daß diese Zustandsänderungen mit beliebiger Genauigkeit als reversibel anzusehen sind.

Die Frage, ob die kleinen magnetischen Zustandsänderungen, die zur Einführung des Begriffs der reversiblen Permeabilität geführt haben, ohne irreversible Wärmeentwicklung stattfinden, ist in der letzten Zeit bezweifelt[1]) bzw. bestritten[2]) worden. Deshalb schlug mir Herr Prof. Gans, der schon lange eine entsprechende Untersuchung geplant hatte, vor, diesen Punkt durch besondere Messungen sicherzustellen.

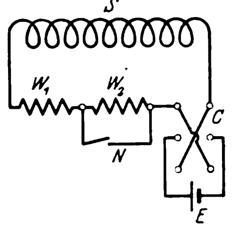


Fig. 1.

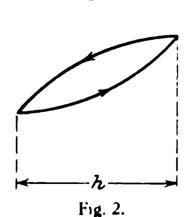


Fig. 2.

Die Versuchsanordnung war die folgende: Der primäre Stromkreis (s. Fig. 1) bestand aus der Magnetisierungsspule S, den beiden in Serie geschalteten Widerständen w_1 und w_2, einem Stromwender C und der Stromquelle E (ein oder mehrere Akkumulatoren). In der Magnetisierungsspule befand sich ein Rotationsellipsoid aus dem zu untersuchenden harten Stahl, auf das direkt die Sekundärspule gewickelt war. Diese war mit einem ballistischen Galvanometer verbunden unter Zwischenschaltung der Sekundärspule einer wechselseitigen Induktion, die zur Bestimmung der Empfindlichkeit diente.

Der Widerstand w_2 war genau gleich dem Widerstand w_1 und der Magnetisierungsspule zusammengenommen, so daß, wenn w_2 durch den Nebenschluß N kurzgeschlossen wurde, der im Primärkreis fließende Strom genau verdoppelt wurde. Durch Betätigung des Kommutators C und des Nebenschlusses N konnten somit nacheinander die Ströme

$$0,\ i,\ 2\,i,\ i,\ 0,\ -i,\ -2\,i,\ -i,\ 0$$

erzeugt und die ihnen entsprechenden Induktionen beobachtet werden.

Durch andere Wahl der Widerstände oder der EMK ließ sich die Amplitude des Zyklus verändern. So wurden systematisch die Flächen F

[1]) E. Gumlich, Phys. Ber. 6, 539, 1925 (Referat Gans).
[2]) K. Uller, ZS. f. Phys. 38, 72, 1926.

der Zyklen als Funktion von h (s. Fig. 2) ermittelt. Dabei hatte das Ellipsoid eine anfänglich permanente Magnetisierung $\mathfrak{M} = 155$ bei einer inneren Feldstärke von 10 Gauß.

Es ergab sich:

h in Gauß	F beob.	F ber.	h in Gauß	F beob.	F ber.
34,93	4704	4764	5,44	7,0	5,36
26,59	1506	1770	3,63	1,13	1,22
17,92	464	415	2,32	0,21	0,88
9,68	37,4	43,8			

Man sieht, wie stark die Fläche F mit der Amplitude h des Zusatzfeldes abnimmt. Um die Beziehung zwischen F und h wenigstens roh formelmäßig auszudrücken, berechnen wir F aus

$$F = 0{,}0109 \, . \, h^{3{,}656}.$$

Die Tabelle zeigt, daß diese Formel wenigstens einigermaßen den Verlauf darstellt.

$F/4\pi$ bedeutet hier nach dem Warburgschen Gesetz die Hysteresiswärme, welche bei einem Zyklus in der Volumeneinheit entwickelt wird, gemessen in erg/cm^3.

Würde obige Formel genau gelten, so würde bei Verkleinerung von h auf den zehnten Teil die irreversible Wärme 4500 mal kleiner werden. Dadurch ist erwiesen, daß man diese Wärme beliebig klein machen kann, wenn man nur die Zusatzfelder klein genug wählt.

Die für die reversible Permeabilität in Betracht kommenden Zustandsänderungen sind also mit beliebiger Genauigkeit im thermodynamischen Sinne umkehrbar, wenn man nur die Zusatzfelder entsprechend klein wählt.

Durch meinen Fortgang von Königsberg bin ich verhindert, die Untersuchung weiter auszudehnen. Dies soll demnächst von anderer Seite am hiesigen Institut geschehen.

Königsberg, II. Physikalisches Institut, 14. September 1926.

Notiz über den Einfluß der Gasbeladung auf den elektrischen Widerstand eines Drahtes. II[1]).

Von **Th. Sexl** in Wien.

(Eingegangen am 13. September 1926.)

Es werden Folgerungen der Lorentzschen Theorie der elektrischen und Wärmeleitfähigkeit in Metallen in bezug auf den Einfluß, den die Gasbeladung auf die beiden Leitfähigkeiten ausübt, dargelegt. Ferner wird darauf hingewiesen, daß die Messungen der Wiedemann-Franzschen Zahl durch die Gasbeladung nicht gefälscht werden, sofern nur die Messungen der beiden Leitfähigkeiten für denselben gasbeladenen Zustand durchgeführt werden.

Kürzlich[1]) habe ich darauf hingewiesen, daß die Lorentzsche Theorie der elektrischen Leitfähigkeit in Metallen den Einfluß der Gasbeladung auf den Widerstand richtig wiederzugeben vermag. Die Argumentation, die zur Aufstellung der diesbezüglichen Formel führte, war in Kürze die nachfolgende. Wir gingen von der Annahme aus, daß der Draht homogen mit Gas beladen sei. Der Einfluß der Gasbeladung wird dann darin bestehen, daß die sekundliche Anzahl der Zusammenstöße der freien Elektronen mit den Metallatomen um die sekundliche Anzahl der Zusammenstöße mit den Gasmolekülen vermehrt wird. Metallatome und Gasmoleküle können dabei als unbeweglich angesehen werden, denn tatsächlich erleiden sie durch die Zusammenstöße keine merkbare Geschwindigkeitsänderung, wie sofort aus den Stoßgleichungen folgt. Zusammenstöße der freien Elektronen untereinander werden vernachlässigt. Die diesbezügliche Formel kann nun ohne jede weitere Rechnung aufgestellt werden, wenn man sich an die Analogie dieser Erscheinungen mit einem hochverdünnten Gas erinnert, wo die Zusammenstöße der Gasmoleküle untereinander gegenüber den Zusammenstößen der Gasmoleküle mit den Molekülen der festen Wand vernachlässigt werden können und wo ebenfalls für das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz eine lineare Integralgleichung resultiert. Löst man diese nun nach Hilbert[2]) durch Reihenentwicklung nach einem Parameter, der eine charakteristische Länge des Systems darstellt und für den jeweils vorliegenden speziellen Fall auf Grund physikalischer Überlegungen gewählt werden muß, so hat

[1]) Vgl. ZS. f. Phys. **32**, 333, 1925.

[2]) D. Hilbert, Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen. Berlin, B. G. Teubner, 1912.



man einfach als Entwicklungsparameter statt des Lorentzschen Faktors $l = \frac{1}{\pi n R^2}$ den Entwicklungsparameter [1])

$$x = \frac{1}{\pi n R^2 + \pi n' R'^2} = \frac{1}{\pi n R^2 \left[1 + \frac{n'}{n}\left(\frac{R'}{R}\right)^2\right]} = \frac{l}{1 + \frac{n'}{n}\left(\frac{R'}{R}\right)^2}$$

zu wählen, und die Rechnungen verlaufen dann in bekannter Weise. Neue begriffliche Schwierigkeiten treten dabei keine auf. Es resultiert dann für die spezifische elektrische Leitfähigkeit die Formel

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + \frac{n'}{n}\left(\frac{R'}{R}\right)^2} = \sigma_0 \cdot \left[1 - \frac{n'}{n}\left(\frac{R'}{R}\right)^2\right]$$

oder für den spezifischen elektrischen Widerstand die bereits in voriger Notiz angegebene Formel $w = w_0 \cdot \left[1 + \frac{n'}{n}\left(\frac{R'}{R}\right)^2\right]$, wenn σ_0 und w_0 bzw. die spezifische Leitfähigkeit und den Widerstand eines gasfreien Drahtes bedeuten. Führt man mit Rücksicht auf die experimentellen Arbeiten die Anzahl der Volumenteile Gasbeladung VT ein, d. h. Vielfache des Drahtvolumens, das Drahtvolumen selbst als Einheit genommen, so erhält man $w = w_0 \cdot (1 + \alpha \cdot VT)$. Nach Ausweis des Experimentes ist nun die lineare Abhängigkeit zwischen Widerstand und Gasbeladung tatsächlich vorhanden und auch der Absolutwert der Konstante α ist mit den bisherigen, allerdings spärlichen Messungen in sehr guter Übereinstimmung. Die Ergebnisse Wolfs [2]), die mir inzwischen bekannt wurden, liefern einen etwas höheren Wert als den theoretischen.

Genau die gleiche Argumentation kann nun auch bezüglich der Wärmeleitfähigkeit durchgeführt werden. Wir wählen wieder als Entwicklungsparameter den oben angegebenen Wert und erhalten dann

$$k = \frac{k_0}{1 + \frac{n'}{n}\left(\frac{R'}{R}\right)^2} = k_0 \cdot \left[1 - \frac{n'}{n}\left(\frac{R'}{R}\right)^2\right] = k_0 \cdot (1 - \alpha \cdot VT),$$

wenn k_0 die Wärmeleitfähigkeit eines gasfreien Drahtes bedeutet. Leider liegen Messungen, welche die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit eines Metalls von der Gasbeladung verfolgen, nach meiner Kenntnis bisher nicht vor. Ich habe daher Herrn H. Kleine, der sich seinerzeit im

[1]) l = mittlere freie Weglänge, n = Anzahl der Metallatome in der Volumeneinheit, n' = Anzahl der absorbierten Gasmoleküle in der Volumeneinheit, R = Radius eines Metallatoms + Elektrons, R' = Radius eines absorbierten Gasmoleküls + Elektrons.

[2]) H. Wolf, ZS. f. phys. Chem. 87, 575, 1914.

III. Physikalischen Institut mit der Ausführung von Messungen in bezug auf die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes[1]) von der Gasbeladung beschäftigte, vorgeschlagen, auch die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Gasbeladung zu untersuchen. Aus Zeitmangel konnte er jedoch dies nicht durchführen. Es wäre sehr interessant, wenn solche Messungen vorgenommen würden.

Nun beruht die Theorie von H. A. Lorentz auf der Annahme des elastischen Stoßes zwischen Metallatom und Elektron. In Analogie zur Maxwellschen Gastheorie kann man aber auch von einem allgemeinen Kraftgesetz ausgehen, insbesondere von der Annahme, daß die, für den „Zusammenstoß“ als unbeweglich anzusehenden, Metallatome und Elektronen mit der s-ten reziproken Potenz der Entfernung aufeinander wirken. Die Rechnungen für ein solches Kraftgesetz wurden von O. W. Richardson[2]) und N. Bohr[3]) durchgeführt. Auch hier kann man den Einfluß der Gasbeladung berücksichtigen und erhält ebenfalls die oben angegebenen Formeln, nur hat man jetzt statt $\left(\frac{R'}{R}\right)^2$ das Verhältnis der Faktoren der Kraftgesetze $\left(\frac{K'}{K}\right)^{\frac{2}{s-1}}$, wenn K' und K die bzw. Konstanten der Kraftgesetze sind, mit denen Elektronen und Gasmoleküle bzw. Metallatome aufeinander wirken.

Es erscheint nun interessant, darauf hinzuweisen, daß sich in dem Verhältnis von elektrischer und Wärmeleitfähigkeit der Einfluß der Gasbeladung nach der Theorie heraushebt, also die Messungen der Wiedemann-Franzschen Zahl durch diese unwillkommene Zutat nicht gefälscht erscheinen. Denn bildet man den Quotienten, so erhält man

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{k_0}{\sigma_0} = \frac{2s}{s-1}\left(\frac{k}{e}\right)^2 T\ ^4).$$

Allerdings müssen die Messungen der beiden Leitfähigkeiten für denselben gasbeladenen Zustand vorgenommen werden. Messungen ein und desselben gasbeladenen Drahtes in bezug auf den elektrischen Widerstand und die Wärmeleitfähigkeit wären also im Hinblick auf diese Folgerung sehr interessant und könnten vielleicht zur Prüfung der Richtigkeit der Ansichten über die Wärmeleitfähigkeit (z. B. Zerlegung der Wärmeleitfähigkeit in Kristall- und Metallcitfähigkeit usw.) dienen.

Wien, III. Phys. Institut der Universität, September 1926.

---

[1]) H. Kleine, ZS. f. Phys. **33**, 391, 1925.
[2]) O. W. Richardson, Phil. Mag. **23**, 594, 1912.
[3]) N. Bohr, Studier over metallernes Elektronenteori. Diss. Kopenhagen, 1911.
[4]) Auf der rechten Seite bedeutet k die Boltzmannsche Konstante!

Ein Versuch, die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls künstlich zu beeinflussen.

Von **B. Walter** in Hamburg.

(Eingegangen am 29. August 1926.)

Es wurde versucht, den radioaktiven Zerfall des Uran X_1 durch Bestrahlung mit sehr harten Röntgenstrahlen künstlich zu beschleunigen. Der leitende Gedanke war dabei der, daß, da sich bei einer solchen Bestrahlung Elektronen aus der den Kern des Atoms unmittelbar umgebenden K-Schale desselben herausholen lassen, dann der Ersatz dieser Elektronen vielleicht auch zum Teil aus dem Kern selbst erfolgen kann, was dann eben eine Beschleunigung des radioaktiven Zerfalls des genannten β-Strahlers bedeuten würde. Das Ergebnis der betreffenden, im Text näher beschriebenen Versuche war allerdings negativ.

Beim radioaktiven Zerfall wird entweder ein α- oder ein β-Teilchen (Elektron) spontan aus dem zerfallenden Atom herausgeschleudert, und zwar stammen diese Teilchen nach den gegenwärtigen Anschauungen aus dem Kern des Atoms. Nun gibt es zwar bisher kein Mittel, die Vorgänge in diesen Kernen künstlich zu beeinflussen, wohl aber lassen sich aus der den Kern unmittelbar umgebenden K-Schale des Atoms Elektronen künstlich herausholen: nämlich durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen geeigneter Härte.

So erschien es denn nicht ganz aussichtslos, durch eine derartige Bestrahlung einer β-strahlenden radioaktiven Substanz auch indirekt aus den Kernen ihrer Atome β-Teilchen künstlich herauszuholen und so eine Beschleunigung des Zerfalls der Substanz herbeizuführen, indem man sich nämlich dabei der Erwartung hingab, daß bei einer solchen Bestrahlung der Ersatz für das aus der K-Schale herausgeholte Elektron vielleicht auch gelegentlich einmal aus dem Kern — statt wie gewöhnlich aus den äußeren Schalen des Atoms — kommen dürfte.

Als ein geeigneter radioaktiver Stoff für derartige Versuche erschien das Uran X_1, da es einerseits ein β-Strahler ist und andererseits auch einen genügend langsamen Zerfall hat — die Halbwertzeit desselben beträgt 23,5 Tage —, so daß man die fragliche Einwirkung der Röntgenstrahlen ohne erhebliche Beeinträchtigung des Resultats ruhig auf mehrere Tage verteilen konnte.

Das Uran X_1 ist nun isotop mit Thorium und hat also mit ihm auch die Anregungsgrenze der K-Strahlung, $\lambda = 112,9$ X-E., gemeinsam. Die Mindestspannung, mit welcher die Röntgenröhre betrieben werden muß, wenn ihre Strahlung Elektronen aus der K-Schale dieser Atome

herausholen soll, berechnet sich danach zu 109,3 kV; diese Wirkung wird aber bekanntlich um so größer, je mehr die Betriebsspannung der Röhre diesen Mindestwert übersteigt, so daß man also für den genannten Zweck Spannungen von mindestens 150 kV anwenden wird. Bemerkenswert ist hierbei noch, daß die Geschwindigkeit der beim radioaktiven Zerfall des Uran X_1 ausgesandten Elektronen zwischen 1,44 und $1,77 \cdot 10^{10}$ cm/sec beträgt, was Spannungen zwischen 71 und 197 kV entspricht, so daß man vielleicht sogar erwarten kann, mit Röntgenstrahlen der genannten Spannung Elektronen direkt aus den Atomkernen jenes Elements hervorzulocken.

Röntgenröhren mit derartig hohen Spannungen werden nun in der hiesigen Röntgenröhrenfabrik von C. H. F. Müller fast dauernd für medizinische Zwecke eingearbeitet; und die Fabrik kam denn auch meinem Wunsche, dabei gelegentlich eine Bestrahlung des von mir zu liefernden Pulvers auszuführen, bereitwilligst nach, wofür ich ihr auch hier bestens danke.

Als solches Pulver wählte ich eine bestimmte Menge aus einem größeren Vorrat von auch radioaktiv reinem Uranoxyd, der im Jahre 1913 als sogenanntes Protoxyde d'Urane noir vom Anc. Maison Rousseau, Paris, Rue des Écoles, bezogen war, und welcher also das Uran X_1 in radioaktiver Gleichgewichtsmenge enthielt. Außer diesem Stoff waren darin als weitere β-Strahler allerdings noch das Uran X_2, das Uran Z und das Uran Y enthalten; indessen kommen diese drei Stoffe hierbei gegen das Uran X_1 schon wegen ihrer größeren Zerfallsgeschwindigkeit und daher auch schnelleren Regenerierbarkeit nicht in Frage.

Von dem genannten Pulver wurden nun am 16. August drei verschiedene Proben von je 30 g auf je einem Papierteller in kreisrunder Fläche von 11 cm Durchmesser möglichst gleichmäßig ausgebreitet. Die Teller wurden ferner am gleichen Tage nacheinander unmittelbar auf das 0,1 mm dicke Aluminiumblech des Daches einer Ionisationskammer gebracht, die sich auf einem Wulfschen Doppelfadenelektrometer befand, und nun für jede der drei Proben die Abfallszeit für zehn bestimmte Skalenteile der Elektrometerskale gemessen. Diese Zeit betrug im Mittel von je drei Versuchen:

bei Probe	I	91,8 Sekunden
„ „	II	91,4 „
„ „	III	92,5 „

Die Leerlaufszeit ferner ergab sich vor diesen Versuchen zu 653,2 und nach ihnen zu 650,2 Sekunden. (Um diese Zeit schärfer meßbar zu machen, pflege ich sie bei derartigen Messungen durch ein in passendem

Abstand von der Ionisationskammer fest aufgestelltes radioaktives Präparat auf die angegebene Größenordnung zu bringen.)

Die Proben II und III wurden dann in je einer Papiertüte von 9 × 6 cm Größe möglichst gleichmäßig verteilt, dann beide Tüten nebeneinander zwischen zwei Pappstücke von 9 × 12 cm Größe gelegt und diese durch weitere derartige Pappstücke in einer flachen Pappschachtel derselben Größe festgeklemmt, dann der Deckel der Schachtel durch Papierstreifen fest mit der Schachtel selbst verklebt, und nun die letztere der genannten Fabrik zur Bestrahlung geschickt.

Laut Protokoll des die betreffenden Röhren bei der Einarbeitung beaufsichtigenden Angestellten der Fabrik wurde nun die Schachtel an den Tagen vom 17. bis 23. August bei 29 cm Abstand von der Antikathode der Röhre im ganzen 11 Stunden lang bei einer Spannung von 185 kV an und einem Strom von 8 mA in der Röhre, sowie 8 Stunden lang bei 225 kV Spannung und 4 mA Strom bestrahlt. Am 24. August wurde dann der Inhalt der beiden Tüten wieder wie vor der Bestrahlung auf je einem Papierteller ausgebreitet und die β-Aktivität der beiden Proben sowie auch die der unbestrahlten, inzwischen unverändert aufbewahrten Probe I in derselben Weise wie am 16. August bestimmt. Dabei ergaben sich wieder im Mittel von je drei Messungen folgende Abfallszeiten:

bei Probe I (unbestrahlt) . . . . . . 91,5 Sekunden
„ „ II (bestrahlt) . . . . 91,6 „
„ „ III „ . . . . 92,2 „

Die Leerlaufszeit ferner wurde hierbei vor den Versuchen mit 671,7 und nach denselben mit 674,3 Sekunden gemessen.

Drückt man nun auf Grund dieser Ziffern die Aktivität der beiden bestrahlten Proben II und III sowohl vor wie nach der Bestrahlung in derjenigen der unbestrahlten Probe I aus, so erhält man folgende Zusammenstellung:

Es war	vor der Bestrahlung	nach der Bestrahlung
Probe II	um 0,51 Proz. stärker	um 0,13 Proz. schwächer als I
Probe III	„ 0,90 „ schwächer	„ 0,88 „ „ „ I

Es hätte also danach die Aktivität der Probe II durch die Bestrahlung scheinbar um 0,64 Proz. abgenommen, und die der Probe III um 0,02 Proz. zugenommen.



Diese Unterschiede liegen nun jedoch meines Erachtens durchaus im Gebiet der Beobachtungsfehler; und ich halte daher das Resultat dieser Versuche, den radioaktiven Zerfall des Uran X_1 künstlich zu beschleunigen, für durchaus negativ. Genauer läßt sich übrigens das Ergebnis derselben auch so ausdrücken, daß die Menge des in den beiden bestrahlten Proben des Uranoxyds enthaltenen Uran X_1 sich durch die beschriebene 19 stündige Bestrahlung mit starker und allerhärtester Röngtenstrahlung sicher um weniger als 1 Proz. geändert hat.

Hamburg, Physikal. Institut der Universität, im August 1926.

Zur Theorie des Radiometers.

Von **A. Sterntal** in Wien.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Juli 1926.)

Der Radiometerdruck auf ein Einplattenradiometer wird unter Berücksichtigung der Oberflächenbeschaffenheit des Radiometerflügels berechnet. Dabei wird das Gas als ruhend angenommen. Es ergibt sich, daß der Radiometereffekt der ersten Potenz des Wärmestromes proportional ist. Die Tatsache, daß E. Einstein Proportionalität mit der zweiten Potenz des Wärmestromes erhalten hat, ist darauf zurückzuführen, daß die Verfasserin das Vorhandensein fester, im Gase befindlicher Körper nicht berücksichtigt hat. Es ergibt sich ferner, daß bei den üblichen Radiometerkonstruktionen der Radiometereffekt bei höheren Drucken dem Gasdruck mit großer Annäherung umgekehrt proportional ist. Was die Richtung der Kraft betrifft, so ist bei einem aus einem einheitlichen Material bestehenden Radiometerflügel eine negative Radiometerwirkung nur dann möglich, wenn die nichtbestrahlte Seite rauher ist als die bestrahlte.

§ 1. Einleitung. Der Versuch, die von Ehrenhaft im Jahre 1918 gefundene Photophorese als Radiometerwirkung zu deuten, führte zu genauerem und eingehenderem Studium der Radiometererscheinungen. Während die Wechselwirkungen zwischen Gas und festem Körper bei äußerst tiefen Drucken durch Knudsen und Baule experimentell und theoretisch untersucht wurden, blieben die Verhältnisse bei höheren Drucken lange Zeit ungeklärt. Erst in den letzten Jahren erschien eine verhältnismäßig große Anzahl von theoretischen und experimentellen Arbeiten, von denen einige sich zum Ziele setzten, im Hinblick auf die negative Photophorese die Möglichkeit einer negativen Radiometerwirkung nachzuweisen, in deren anderen aber hauptsächlich die Druckabhängigkeit des Radiometereffekts behandelt wurde[1]).

Von den letzteren sind insbesondere die experimentellen Untersuchungen von Westphal zu erwähnen. Die von ihm auf Grund zahlreicher Messungen gefundene Druckabhängigkeit des Radiometereffekts,

[1]) W. H. Westphal, ZS. f. Phys. **1**, 92, 256, 431, 1920; **4**, 211, 1921; Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 129, 1919; W. Gerlach und W. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 218, 1919; W. Gerlach, ZS. f. Phys. **2**, 207, 1920; G. Laski und F. Zerner, ebenda **3**, 224, 1920; A. Rubinowicz, Ann. d. Phys. **62**, 691, 1920; E. Einstein, ebenda **69**, 241, 1922; G. Hettner, ZS. f. Phys. **16**, 345, 1923; **27**, 12, 1924; **37**, 179, 1926; W. Gerlach und E. Madelung, ebenda **21**, 254, 1924; W. Gerlach und H. Albach, ebenda **14**, 285, 1923; W. Gerlach und A. Golsen, ebenda **15**, 1, 1923; A. Einstein, ebenda **27**, 1, 1924; O. Halpern, Ann. d. Phys. **73**, 624, 1924. Über Photophorese vgl. ferner: F. Michaud, C. R. **168**, 770, 1919; T. Terada, Proc. Phys. Math. Soc. Japan (3) **4**, 67, 1922.

nach der die sogenannte „Radiometerfunktion“ in bezug auf ihr Maximum symmetrisch ist, wurde später auch durch Versuche von Gerlach bestätigt.

Im Jahre 1922 veröffentlichte E. Einstein eine Theorie der Radiometerwirkungen bei höheren Drucken, welche die richtige Druckabhängigkeit zu liefern schien. Der Radiometerdruck ist nach dieser Theorie umgekehrt proportional dem Gasdruck. Dies ist nun, wie Hettner zeigte, verträglich mit der sich aus Westphals Messungen ergebenden Symmetrie der Radiometerfunktion. Setzt man nämlich $K = \frac{a}{p}$ für große p und $K = bp$ für kleine p, so kann man diese Formeln zu $\frac{1}{K} = \frac{p}{a} + \frac{1}{bp}$ vereinigen. Nimmt man an, daß diese Beziehung auch noch für mittlere Drucke gilt, so ergibt sich aus ihr die von Westphal gefundene Symmetrie.

Nun ist aber nach der E. Einsteinschen Theorie im Widerspruch mit der Erfahrung der Radiometereffekt dem Quadrate des Wärmestromes proportional. Die von Madelung und Gerlach angestellten Versuche ergaben eindeutig, daß der Radiometereffekt der ersten Potenz des Wärmestromes proportional ist. Der nach dieser Theorie berechnete Absolutwert der Kraft stimmt nicht einmal der Größenordnung nach mit dem beobachteten überein. Hettner und Czerny haben bei einem ihrer Versuche einen Radiometerdruck erhalten, der 10^4mal so groß war als der nach der Einsteinschen Theorie errechnete.

Daß die Verfasserin an einer von ihr zwecks Überprüfung ihrer Theorie herangezogenen Messung von Knudsen einen 18mal so großen Wert für den Radiometerdruck erhielt als der von Knudsen gemessene, ist leicht zu erklären. Denn für solche tiefe Drucke, die Knudsen mit seinem absoluten Manometer gemessen hat, gilt die von der Verfasserin abgeleitete Beziehung nicht, da in einem hochverdünnten Gase gar kein Wärmestrom im eigentlichen Sinne zustande kommen kann. Die in diesem Falle von der einen Platte auf die andere übergeführte Wärmemenge ist lediglich von dem Temperaturunterschied der beiden Platten und von deren äußeren Leitfähigkeiten abhängig.

Aber selbst bei hohen Drucken kann die Theorie von E. Einstein mit den Experimenten nicht übereinstimmen. Denn diese Theorie liefert den Druck im freien Gase, während man es bei den Versuchen mit im Gase befindlichen festen Körpern zu tun hat, deren Vorhandensein

beim Auftreten eines Radiometereffekts von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Von der Ansicht ausgehend, daß der von E. Einstein betrachtete Effekt durch eine andere bei den gewöhnlichen Strahlungsintensitäten wesentlich größere Kraftwirkung überdeckt wird, stellte Hettner eine Theorie der Radiometereffekte auf, nach der eine große Gruppe von Radiometerwirkungen durch eine im Gase stattfindende materielle Strömung erklärt werden kann[1]). In einer kürzlich erschienenen Arbeit[2]) stellt er fest, daß die Berechnung der Radiometerwirkungen bei hohem Drucke auf hydrodynamische Probleme führt, und daß alle früheren Ansätze, bei denen das Gas als ruhend betrachtet wird, nicht zum Ziele führen konnten.

In der vorliegenden Arbeit soll nun eine Berechnung des Radiometerdruckes auf ein Einplattenradiometer mit Berücksichtigung seiner Oberflächenbeschaffenheit durchgeführt werden, wobei das Gas als ruhend angenommen wird. Es wird sich zeigen, daß sich auch dann die richtige Abhängigkeit vom Wärmestrom und Gasdruck ergibt[3]).

Vorliegende Arbeit zerfällt in zwei Teile:

1. Berechnung des Wärmestromes aus der einfallenden Strahlungsenergie.

2. Berechnung des Radiometerdruckes.

§ 2. Berechnung des Wärmestromes aus der einfallenden Strahlungsenergie. Wir legen die y—z-Ebene in die vordere Fläche der planparallelen Platte, so daß die positive X-Achse in ihr Inneres zeigt. Wir lassen senkrechtes Licht in der Richtung der positiven X-Achse auffallen. Die Bestrahlung soll möglichst gleichmäßig erfolgen. Durch die Flächeneinheit der Plattenoberfläche dringe in der Zeiteinheit die Energie S_0 ein. Wir nehmen ferner an, daß die einfallende Energie

---

1) G. Hettner, ZS. f. Phys. 27, 12, 1924.

2) Derselbe, ebenda 37, 179, 1926.

3) Bei gleichmäßiger Bestrahlung des Radiometerflügels wird kaum ein merkliches Temperaturgefälle infolge der Randwirkungen anzunehmen sein. Bei dem Zweiplattenradiometer hingegen dürfte der Hettnersche Effekt von maßgebender Bedeutung sein. Das ist am besten an dem absoluten Manometer Knudsens zu sehen. Dort war der feste, elektrisch erhitzte, schmale Streifen der viel breiteren, quadratischen, bewegten Platte gegenübergestellt. Es konnte also ein Wärmestrom längs der Oberfläche der bewegten Platte entstehen, der eine entgegengesetzt gerichtete materielle Strömung hervorruft. Die Abnahme des Radiometereffekts mit zunehmendem Drucke ist sehr deutlich zu sehen. Die Proportionalität mit $1/p$ ist aus den Messungsprotokollen nicht zu entnehmen, weil die einzelnen Messungen bei verschiedenen Temperaturdifferenzen ausgeführt wurden.

nach einem Exponentialgesetz absorbiert wird. Von der an der hinteren Fläche ankommenden Energie werde der Bruchteil ϱ reflektiert, so daß eine der ersten entgegengesetzt gerichtete Strahlung durch die Platte hindurchgeht. Von der an die Vorderfläche zurückkommenden Energie werde wieder der Bruchteil ϱ reflektiert usw. In der Entfernung x wird somit durch die Flächeneinheit die Energie vom Betrage

$$S_0 e^{-\beta x}(1 + \varrho^2 e^{-2\beta\delta} + \varrho^4 e^{-4\beta\delta} + \cdots) = c S_0 e^{-\beta x}$$

in der Richtung der positiven X-Achse und vom Betrage

$$\varrho S_0 e^{-\beta(2\delta - x)}(1 + \varrho^2 e^{-2\beta\delta} + \varrho^4 e^{-4\beta\delta} + \cdots) = c \varrho S_0 e^{-\beta(2\delta - x)}$$

in der Richtung der negativen X-Achse in der Zeiteinheit hindurchgehen. Die absorbierte elektrische Energie wird in Wärme verwandelt, die durch $-\operatorname{div}\mathfrak{S}$ gegeben ist, wobei $\mathfrak{S}$ den Poyntingschen Vektor bedeutet.

Zur Berechnung des Wärmestromes haben wir die Differentialgleichungen:

$$\lambda_i \frac{d^2 T_i}{d x^2} = -c\beta S_0 e^{-\beta x} - c\varrho\beta S_0 e^{-\beta(2\delta - x)} \tag{1}$$

$$\lambda_a \frac{d^2 T_a}{d x^2} = 0, \tag{2}$$

$$\lambda_a \frac{d^2 T_a'}{d x^2} = 0 \tag{2'}$$

mit den Randbedingungen:

$$\lambda_i \left(\frac{d T_i}{d x}\right)_{x=0} = h_1 (T_i - T_a')_{x=0},$$

$$\lambda_a \left(\frac{d T_a'}{d x}\right)_{x=0} = h_1 (T_i - T_a')_{x=0},$$

$$\lambda_i \left(\frac{d T_i}{d x}\right)_{x=\delta} = -h_2 (T_i - T_a)_{x=\delta},$$

$$\lambda_a \left(\frac{d T_a}{d x}\right)_{x=\delta} = -h_2 (T_i - T_a)_{x=\delta},$$

$$\text{für } x = -d \qquad T_a' = \gamma \frac{d T_a'}{d x},$$

$$\text{für } x = d + \delta \qquad T_a = -\gamma \frac{d T_a}{d x}.$$

Hierin bedeutet:

T_i die Temperatur im Innern der Platte,

T_a „ „ des Gases auf der Rückseite der Platte,

T'_a „ „ „ „ „ „ Vorderseite „ „

λ_i den Wärmeleitungskoeffizienten des Plattenmaterials,

λ_a „ „ „ umgebenden Gases,

h_1 die äußere Leitfähigkeit der vorderen Fläche,

h_2 „ „ „ „ rückwärtigen „

δ die Dicke der Platte,

γ den Temperatursprungskoeffizienten $= \lambda_a / h$, wobei

h die äußere Leitfähigkeit der Gefäßwände ist.

Die Temperatur der Gefäßwände wurde gleich Null gesetzt.

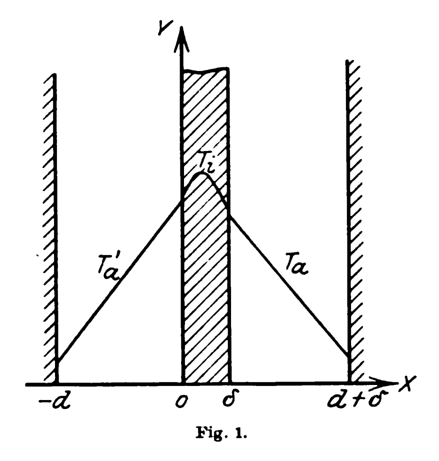


Fig. 1.

Aus (1) erhalten wir durch zweimalige Integration:

$$\lambda_i \frac{d T_i}{d x} = c S_0 e^{-\beta x} - c \varrho S_0 e^{-\beta (2\delta - x)} + C_1$$

und

$$\lambda_i T_i = -\frac{c}{\beta} S_0 e^{-\beta x} - \frac{c \varrho}{\beta} S_0 e^{-\beta (2\delta - x)} + C_1 x + C_2,$$

ebenso aus (2) bzw. (2'):

$$\frac{d T_a}{d x} = a \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{d T'_a}{d x} = a'$$

und

$$T_a = a x + b \qquad \text{bzw.} \qquad T'_a = a' x + b'.$$

Die Grenzbedingungen lauten somit:

$$c S_0 - c\varrho S_0 e^{-2\beta\delta} + C_1 = h_1\left[\frac{1}{\lambda_i}\left(-\frac{c}{\beta} S_0 - \frac{c\varrho}{\beta} S_0 e^{-2\beta\delta} + C_2\right) - b'\right], \tag{3}$$

$$\lambda_a a' = h_1\left[\frac{1}{\lambda_i}\left(-\frac{c}{\beta} S_0 - \frac{c\varrho}{\beta} S_0 e^{-2\beta\delta} + C_2\right) - b'\right], \tag{4}$$

$$c S_0 e^{-\beta\delta}(1-\varrho) + C_1 = -h_2\left[\frac{1}{\lambda_i}\left(-\frac{c}{\beta} S_0 e^{-\beta\delta}(1+\varrho) + C_1\delta + C_2\right) - a\delta - b\right], \tag{5}$$

$$\lambda_a a = -h_2\left[\frac{1}{\lambda_i}\left(-\frac{c}{\beta} S_0 e^{-\beta\delta}(1+\varrho) + C_1\delta + C_2\right) - a\delta - b\right], \tag{6}$$

$$-a'd + b' = \gamma a' = \frac{\lambda_a}{h} a', \tag{7}$$

$$a(d+\delta) + b = -\gamma a = -\frac{\lambda_a}{h} a. \tag{8}$$

Aus (7) bzw. (8) ergibt sich:

$$b' = a'\left(d + \frac{\lambda_a}{h}\right) \qquad \text{bzw.} \qquad b = -a\left(d + \delta + \frac{\lambda_a}{h}\right).$$

Setzt man diese Werte von b' und b in (3) bzw. in (5) ein und berücksichtigt man, daß [wegen Gleichheit der rechten Seiten von (3) und (4) bzw. (5) und (6)]

$$a' = \frac{c S_0 - c\varrho S_0 e^{-2\beta\delta} + C_1}{\lambda_a} \quad \text{und} \quad a = \frac{c S_0 e^{-\beta\delta}(1-\varrho) + C_1}{\lambda_a},$$

so erhält man

$$c S_0 - c\varrho S_0 e^{-2\beta\delta} + C_1$$

$$= h_1\left[\frac{1}{\lambda_i}\left(-\frac{c}{\beta} S_0 - \frac{c\varrho}{\beta} S_0 e^{-2\beta\delta} + C_2\right) - \frac{c S_0 - c\varrho S_0 e^{-2\beta\delta} + C_1}{\lambda_a}\left(d + \frac{\lambda_a}{h}\right)\right]$$

und

$$c S_0 e^{-\beta\delta}(1-\varrho) + C_1$$

$$= -h_2\left[\frac{1}{\lambda_i}\left(-\frac{c}{\beta} S_0 e^{-\beta\delta}(1+\varrho) + C_1\delta + C_2\right) + \frac{c S_0 e^{-\beta\delta}(1-\varrho) + C_1}{\lambda_a}\left(d + \frac{\lambda_a}{h}\right)\right].$$

Aus diesen beiden Gleichungen lassen sich die Konstanten C_1 und C_2 berechnen.

Da wir nur den Wärmestrom im Gase $\lambda_a a$ und $\lambda_a a'$ brauchen werden, so haben wir nur C_1 zu berechnen. Es ist

$$= S_0 \frac{-\frac{c}{h_1}(1-\varrho e^{-2\beta\delta}) - \frac{c}{h_2} e^{-\beta\delta}(1-\varrho) - (1+e^{-\beta\delta})(1-\varrho e^{-\beta\delta})\left(\frac{c d}{\lambda_a} + \frac{c}{h}\right) - \frac{c}{\lambda_i \beta}(1-e^{-\beta\delta})(1-\varrho e^{-\beta\delta})}{\frac{2d}{\lambda_a} + \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} + \frac{2}{h} + \frac{\delta}{\lambda_i}}.$$

Es ergibt sich somit für die Wärmeströme auf den beiden Seiten der Platte:

$$\lambda_a a' = c S_0 \frac{\frac{\delta}{\lambda_i}(1-\varrho e^{-2\beta\delta}) + \left(\frac{d}{\lambda_a} + \frac{1}{h_2} + \frac{1}{h}\right)(1-e^{-\beta\delta})(1+\varrho e^{-\beta\delta}) - \frac{1}{\lambda_i \beta}(1-e^{-\beta\delta})(1-\varrho e^{-\beta\delta})}{\frac{2d}{\lambda_a} + \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} + \frac{2}{h} + \frac{\delta}{\lambda_i}}, \quad (9)$$

$$\lambda_a a = c S_0 \frac{\frac{\delta}{\lambda_i}(1-\varrho) e^{-\beta\delta} - (1-e^{-\beta\delta})(1+\varrho e^{-\beta\delta})\left(\frac{d}{\lambda_a} + \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h}\right) - \frac{1}{\lambda_i \beta}(1-e^{-\beta\delta})(1-\varrho e^{-\beta\delta})}{\frac{2d}{\lambda_a} + \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} + \frac{2}{h} + \frac{\delta}{\lambda_i}}. \quad (10)$$

§ 3. **Berechnung des Radiometerdruckes. 1. Ableitung des Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes.** Wir gehen jetzt zur Berechnung des Radiometerdruckes auf die Platte über. Die kinetische Gastheorie deutet den Radiometerdruck als algebraische Summe der Bewegungsgrößen, die von den Gasmolekeln auf die beiden Seiten der Platte pro Flächen- und Zeiteinheit übertragen werden.

Um diese Summe berechnen zu können, leiten wir nach einer von P. Epstein angegebenen und auch von E. Einstein benutzten Methode ein Geschwindigkeitsverteilungsgesetz ab, wobei wir auch die innere Energie der Gasmoleküle berücksichtigen.

Folgende vier Bedingungen müssen bei einem stationären Wärmestrom längs der positiven x-Achse erfüllt sein:

a) die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit ist konstant;

b) die mittlere Energie der Moleküle ist konstant;

c) das Gas ruht;

d) es findet eine Wärmeströmung längs der positiven X-Achse statt[1]).

Ist $f(\xi \eta \zeta p_1 p_2 \ldots p_n)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dp_1 \ldots dp_n$ die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit, deren Geschwindigkeitskomponenten zwischen den

---

[1]) Die Bedingungen a und b gelten hier nicht streng. Da wir aber annehmen, daß die Geschwindigkeitsverteilung nur wenig von der Maxwellschen abweicht, vernachlässigen wir hier im Anschluß an E. Einstein die Abhängigkeit dieser Funktionen von x.



Grenzen ξ und $\xi + d\xi$, η und $\eta + d\eta$, ζ und $\zeta + d\zeta$ und deren innere Impulskomponenten zwischen den Grenzen p_1 und $p_1 + dp_1$, p_2 und $p_2 + dp_2 \ldots p_n$ und $p_n + dp_n$ liegen, so lautet die Boltzmannsche H-Funktion:

$$H = \int f \lg f \, d\tau,$$

wo $d\tau = d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dp_1\, dp_2 \ldots dp_n$ gesetzt ist. Die vier oben genannten Bedingungen lassen sich folgendermaßen formulieren:

$$\left.\begin{aligned} &\int f\, d\tau = N = \text{const} \\ &\frac{1}{N}\int\left[\frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + U\right] f\, d\tau = \text{const,} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

wo $U = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i p_i^2$ und p_i die inneren Impulskomponenten bedeuten.

$$\int f \xi \, d\tau = 0, \tag{12}$$

$$\int f\left[\frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + U\right]\xi\, d\tau = \varphi_x, \tag{13}$$

wobei φ_x die x-Komponente des Wärmestromes bedeutet. Der stationäre Zustand wird hergestellt sein, wenn die H-Funktion ein Minimum erreicht hat. Indem wir das Minimum der H-Funktion bestimmen, erhalten wir das gewünschte Verteilungsgesetz.

Wir bilden die Variation dieser fünf Gleichungen, multiplizieren sie der Reihe nach mit 1, μ, λ, $-\alpha$, $-\gamma$, addieren die so entstandenen Gleichungen und erhalten:

$$\delta\left\{\int\left[f\lg f + \mu f + \lambda\left(\frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + U\right)f - \alpha\xi f \right.\right.$$
$$\left.\left. - \gamma\left(\frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + U\right)\xi f\right] d\tau\right\} = 0$$

und daraus:

$$\lg f + 1 + \mu + \lambda\left[\frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + U\right]$$
$$- \alpha\xi - \gamma\left[\frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + U\right]\xi = 0.$$

Somit ist

$$f = e^{-1-\mu-\lambda\left[\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right]+\alpha\xi+\gamma\left[\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right]\xi}$$

oder

$$f = A e^{-h^*(\xi^2+\eta^2+\zeta^2) - \frac{2h^*}{m}U + \alpha\xi + \beta\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2) + \frac{2\beta}{m}\xi U},$$

wobei $\lambda \frac{m}{2} = h^*$ und $\gamma \cdot \frac{m}{2} = \beta$ gesetzt ist. Wir entwickeln die Funktion $e^{\alpha \xi + \beta \xi (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \frac{2\beta}{m} \xi U}$ in eine Reihe. Dann ist

$$f = A e^{-h^*(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - \frac{2h^*}{m} U} \left[1 + v + \frac{v^2}{2!} + \frac{v^3}{3!} + \cdots\right],$$

wo $v = \alpha \xi + \beta \xi (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \frac{2\beta}{m} \xi U$ ist.

Wir nehmen im folgenden an, daß die Geschwindigkeitsverteilung nur wenig von der Maxwellschen abweicht und setzen $h^* = \frac{m}{2 \varkappa T}$, wobei $\varkappa$ die Boltzmannsche Konstante und T die mittlere Temperatur des Gases ist. Beschränken wir uns auf die linearen Glieder (daß es gestattet ist, wird später gezeigt), so lautet die Verteilungsfunktion:

$$\boxed{f = A e^{-h^*(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - \frac{2h^*}{m} U} \left[1 + \alpha \xi + \beta \xi (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \frac{2\beta}{m} \xi U\right].}$$

Wir haben nun die Konstanten A, α und β zu bestimmen. Zur Bestimmung von A benutzen wir (11):

$$\int f d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} A e^{-h^*(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - \frac{2h^*}{m} U} \left[1 + \alpha \xi + \beta \xi (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \frac{2\beta}{m} \xi U\right] d\tau = A \left(\frac{\pi}{h^*}\right)^{\frac{n+3}{2}} \left(\frac{m}{2}\right)^{n/2} \frac{1}{(\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_n)^{1/2}} = N$$

Daraus ergibt sich:

$$A = N \left(\frac{h^*}{\pi}\right)^{\frac{n+3}{2}} \left(\frac{2}{m}\right)^{n/2} (\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_n)^{1/2}. \tag{14}$$

Die Konstanten α und β ergeben sich aus den Bedingungen (12) und (13). Aus (12) ergibt sich:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A e^{-h^*(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - \frac{2h^*}{m} U} \left[\xi + \alpha \xi^2 + \beta \xi^2 (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \frac{2\beta}{m} \xi^2 U\right] d\tau$$

$$= A \frac{\pi^{\frac{n+3}{2}}}{h^{*\frac{n+5}{2}}} \left(\frac{m}{2}\right)^{n/2} (\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_n)^{-1/2} \left[\frac{\alpha}{2} + \frac{n+5}{4h^*} \beta\right] = 0.$$

Also:

$$\frac{\alpha}{2} + \frac{n+5}{4h^*} \beta = 0. \tag{15}$$

Aus (13) erhält man:

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} f\,\xi\left[\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right]d\tau$$

$$=\int\limits_{-\infty}^{+\infty} A\,e^{-h^*(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)-\frac{2h^*}{m}U}\left[1+\alpha\xi+\beta\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+\frac{2\beta}{m}\xi U\right]$$

$$\left[\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\xi+U\xi\right]d\tau$$

$$=A\left(\frac{\pi}{h^*}\right)^{\frac{n+3}{2}}\left(\frac{m}{2}\right)^{n/2}(\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_n)^{-1/2}\,m\left[\frac{5+n}{8}\frac{\alpha}{h^{*2}}+\frac{(n+5)(n+7)\beta}{16\,h^{*3}}\right]=\varphi_x.$$

Unter Benutzung von (14) ergibt sich:

$$N m\left[\frac{n+5}{8}\frac{\alpha}{h^{*2}}+\frac{(n+5)(n+7)}{16}\frac{\beta}{h^{*3}}\right]=\varphi_x. \tag{16}$$

Aus (15) und (16) erhält man:

$$\alpha=-\frac{4\varphi_x}{Nm}h^{*2}\quad\text{und}\quad\beta=\frac{8\varphi_x}{Nm(n+5)}h^{*3}.$$

2. Berechnung des von den auffallenden Molekülen herrührenden Druckes. Bevor wir den auf die Platte übertragenen Impuls berechnen, bestimmen wir die Anzahl der in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit der Platte auffallenden Molekeln.

Es ist

$$n_{\text{auf}}=-\int\limits_{-\infty}^{0}d\xi\int\limits_{-\infty}^{+\infty}d\eta\int\limits_{-\infty}^{+\infty}d\zeta\int\limits_{-\infty}^{+\infty}dp_1\cdots\int\limits_{-\infty}^{+\infty}dp_n\,A\,e^{-h^*(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)-\frac{2h^*}{m}U}$$

$$\left[\xi+\alpha\xi^2+\beta\xi^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+\frac{2\beta}{m}\xi^2U\right]$$

$$=A\cdot\frac{1}{2}\frac{\pi^{\frac{n+2}{2}}}{h^{*\frac{n+4}{2}}}\left(\frac{m}{2}\right)\quad(\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_n)^{-1/2}=\frac{N}{2\sqrt{h^*\pi}}.$$

Multipliziert man den Integranden in der vorigen Gleichung mit $-m\xi$, und integriert man den so erhaltenen Ausdruck über ξ von $-\infty$ bis 0, und über die übrigen Variabeln von $-\infty$ bis $+\infty$, so erhält man den

von den auffallenden Molekülen auf die Flächeneinheit pro Zeiteinheit übertragenen Impuls:

$$\left.\begin{aligned}
-P_{xx}^{\text{auf}} &= A m \int_{-\infty}^{0} d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \int_{-\infty}^{+\infty} d\zeta \int_{-\infty}^{+\infty} d p_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} d p_n \, e^{-h^*(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)-\frac{2h^*}{m}U} \\
&\qquad \left[\xi^2 + \alpha\xi^3 + \beta\xi^3(\xi^2+\eta^2+\zeta^2) + \frac{2\beta}{m}\xi^3 U\right] \\
&= A m \left(\frac{m}{2}\right)^{n/2} (\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_n)^{-1/2} \left[\frac{1}{4}\frac{\pi^{\frac{n+3}{2}}}{h^{*\frac{n+5}{2}}} - \frac{\alpha}{2}\frac{\pi^{\frac{n+2}{2}}}{h^{*\frac{n+6}{2}}} \right. \\
&\qquad \left. - \beta\frac{\pi^{\frac{n+2}{2}}}{h^{*\frac{n+8}{2}}}\cdot\frac{n+6}{4}\right] = \frac{N m}{4 h^*} - \frac{2}{n+5}\sqrt{\frac{h^*}{\pi}}\,\varphi_x.
\end{aligned}\right\} \quad (17)$$

3. Reflexion der Moleküle. Es erübrigt nun noch den Impuls zu berechnen, den die Molekeln bei ihrer Reflexion in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit übertragen.

Wir gehen von der bekannten Adsorptionshypothese aus, die besagt, daß beim Auftreffen der Gasmoleküle auf eine feste Wand ein Energieaustausch zwischen den Molekülen des Gases und denen der festen Wand stattfindet. Die Gasmolekeln werden dann bei einer Temperatur T_1 reflektiert, die sowohl von der ihrer Geschwindigkeit vor dem Auftreffen entsprechenden Temperatur als auch von der Temperatur und Oberflächenbeschaffenheit der Wand abhängig ist. Bedeutet T die mittlere Temperatur der auffallenden Molekülgruppe, T_w die Temperatur der Wand, so ist $T_1 - T = \sigma(T_w - T)$, wo σ der Akkomodationskoeffizient ist[1]).

Baule[2]) hat eine molekulartheoretische Deutung dieser Konstanten gegeben, indem er sich die Reflexion der Moleküle so vorstellt, daß ein Bruckteil ν von ihnen nach einmaligem, die übrigen aber nach mehrmaligem Zusammenstoß mit den Körpermolekülen wieder emittiert werden. Es ist in erster Näherung:

$$\sigma = 1 - \alpha\nu, \quad \text{wo} \quad \alpha = \frac{m^2 + m_w^2}{(m + m_w)^2}.$$

Hier bedeutet m die Masse eines Gasmoleküls, m_w die Masse eines Wandmoleküls.

---

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 34, 593, 1911.
2) B. Baule, Ann. d. Phys. 44, 155, 1914.

Wir nehmen nun an, daß die Moleküle diffus mit einer mittleren Temperatur T_1 reflektiert werden [1]).

Das Verteilungsgesetz laute:

$$f_1 = A_1 e^{-h_1^*(\xi^2+\eta^2+\zeta^2) - \frac{2h_1^*}{m}U}.$$

Wir haben jetzt die Konstanten A_1 und h_1^* zu bestimmen. Zu diesem Zwecke berechnen wir die Anzahl der in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit der Platte reflektierten Moleküle. Es ist:

$$n_{ref} = \int_0^\infty d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \int_{-\infty}^{+\infty} d\zeta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dp_n\, A_1 e^{-h_1^*(\xi^2+\eta^2+\zeta^2) - \frac{2h_1^*}{m}U} \xi$$

$$= A_1 \frac{\pi}{2h_1^{*2}} \left(\frac{\pi m}{2h_1^*}\right)^{n/2} (\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_n)^{-1/2}.$$

Es muß nun die Anzahl der reflektierten Moleküle der der auffallenden gleich sein, also

$$A_1 \left(\frac{\pi m}{2h_1^*}\right)^{n/2} \frac{\pi}{2h_1^{*2}} (\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_n)^{-1/2} = \frac{N}{2\sqrt{h^*\pi}}.$$

Daraus ergibt sich:

$$A_1 = N\left(\frac{2}{m}\right)^{n/2} \frac{h_1^{*\frac{n+4}{2}}}{\pi^{\frac{n+3}{2}}} h^{*-1/2} (\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_n)^{1/2}.$$

Zur Bestimmung von h_1^* gehen wir von der Gleichung

$$T_w - t = -\gamma \frac{dT}{dx} \left(\frac{dT}{dx} < 0\right)$$

aus, wo t die Temperatur der an der Wand anliegenden Gasschicht bedeutet. Setzt man näherungsweise mit Knudsen [2]) $t = \frac{T_1 + T}{2}$, so lautet die vorige Gleichung:

$$T_w - \frac{T_1 + T}{2} = -\gamma \frac{dT}{dx}.$$

---

[1]) Trotzdem diese Vorstellung nicht den Bauleschen Anschauungen entspricht, benutzen wir doch die Baulesche Bezeichnungsweise, da diese zu einem einfacheren Endresultat führt. Herr Th. Sexl ist nun, nachdem er im Besitze des von mir in bezug auf die Wärmestromabhängigkeit des Radiometereffektes gefundenen Resultats war, zu wesentlich demselben Ergebnis dadurch gelangt, daß er von den Bauleschen Anschauungen ausging. Da die Drucklegung vorliegender Arbeit durch ungünstige Umstände verzögert worden ist, ist die Arbeit von Herrn Sexl bereits zu einer Zeit erschienen, zu der vorliegende Arbeit noch im Drucke war.

[2]) Vgl. M. Knudsen, Ann. d. Phys. **34**, 593, 1911.

Da nun

$$T_1 - T = (1 - \alpha\nu)(T_w - T),$$

so ist

$$T_w = \frac{T_1 - \alpha\nu T}{1 - \alpha\nu}.$$

Setzt man dies in die vorige Formel ein, so erhält man:

$$\frac{T_1 - \alpha\nu T}{1 - \alpha\nu} - \frac{T_1 + T}{2} = -\gamma \frac{dT}{dx}$$

und daraus:

$$T_1 - T = -2 \frac{1 - \alpha\nu}{1 + \alpha\nu} \gamma \frac{dT}{dx},$$

wobei

$$\gamma = \frac{1}{p} \frac{\sqrt{2\pi}}{n+4} \sqrt{\frac{MT}{R}} \frac{1 + \alpha\nu}{1 - \alpha\nu} \lambda_a \text{ [1]}$$

ist. Es ist somit

$$T_1 - T = -\frac{2\sqrt{2\pi}}{n+4} \sqrt{\frac{MT}{R}} \frac{1}{p} \lambda_a \frac{dT}{dx} \quad \text{oder} \quad T_1 - T = \frac{k\varphi_x}{p},$$

wobei

$$k = \frac{2\sqrt{2\pi}}{n+4} \sqrt{\frac{MT}{R}}.$$

Ersetzt man T durch $\frac{m}{2\varkappa h^*}$, und führt man den entsprechenden Ausdruck auch für T_1 ein, so ist

$$T_1 - T = \frac{m}{2\varkappa h_1^*} - \frac{m}{2\varkappa h^*} = \frac{k\varphi_x}{p}.$$

Durch eine leichte Umformung erhält man:

$$h_1^* = \frac{h^*}{1 + \frac{k\varphi_x}{pT}}. \tag{18}$$

4. **Berechnung des von den reflektierten Molekülen herrührenden Druckes und des Radiometerdruckes.** Nun können wir den von den Molekülen auf die Flächeneinheit pro Zeiteinheit bei ihrer Reflexion übertragenen Impuls berechnen.

---

[1]) B. **Baule**, Ann. d. Phys. **44**, 145, 1914.

Es ist

$$-P_{xx}^{\mathrm{ref}} = A_1 m \int_0^{\infty} d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \int_{-\infty}^{+\infty} d\zeta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dp_n \, e^{-h_1^*(\xi^2+\eta^2+\;{}^2-\frac{2h_1^*}{m}U}\xi^2$$

$$= A_1 m \frac{1}{4} \frac{\pi^{\frac{n+3}{2}}}{h_1^{*\frac{n+5}{2}}} \left(\frac{m}{2}\right)^{n/2} (\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_n)^{-1/2} = \frac{Nm}{4 h^{*1/2}} \cdot \frac{1}{h_1^{*1/2}}.$$

Durch Einsetzen von (18) ergibt sich

$$-P_{xx}^{\mathrm{ref}} = \frac{Nm}{4h^*}\left(1 + \frac{k\varphi_x}{pT}\right)^{1/2}. \tag{19}$$

Wir entwickeln $\left(1 + \frac{k\varphi_x}{pT}\right)^{1/2}$ in eine Reihe und brechen mit dem linearen Gliede ab:

$$\left(1 + \frac{k\varphi_x}{pT}\right)^{1/2} = 1 + \frac{k\varphi_x}{2pT}.$$

Setzt man diesen Wert in (19) ein, so erhält man:

$$-P_{xx}^{\mathrm{ref}} = \frac{Nm}{4h^*} + \frac{Nmk\varphi_x}{8h^*pT}. \tag{20}$$

Den in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit übertragenen Impuls erhält man durch Addition von (17) und (20). Es ist:

$$-P_{xx} = \frac{Nm}{2h^*} + \varphi_x\left[\frac{Nmk}{8h^*pT} - \frac{2}{n+5}\sqrt{\frac{h^*}{\pi}}\right].$$

Setzt man den Wert von k ein, so ergibt sich unter Benutzung der bekannten Formeln:

$$Nm = \varrho, \quad \varrho = 2h^*p \quad \text{und} \quad h^* = \frac{M}{2RT}$$

der Gesamtimpuls:

$$-P_{xx} = p + \varphi_x\sqrt{\frac{M}{RT}}\left[\sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{1}{n+4} - \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{1}{n+5}\right].$$

Bei schwachen Wärmeströmen wird der reine Radiometerdruck angenähert durch

$$\boxed{\Re = -\varphi_x\sqrt{\frac{M}{RT}}\left[\sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{1}{n+4} - \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{1}{n+5}\right]} \tag{21}$$

gegeben sein.

Analog ist der Radiometerdruck auf der anderen Seite der Platte durch

$$\mathfrak{R}' = -\varphi_x' \sqrt{\frac{M}{R\,T'}}\left[\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{n+4} - \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{1}{n+5}\right]$$

gegeben.

Den resultierenden Radiometerdruck erhält man durch Addition:

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{R} + \mathfrak{R}' = -\left[\varphi_x \sqrt{\frac{M}{R\,T}} + \varphi_x' \sqrt{\frac{M}{R\,T'}}\right]\left[\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{n+4} - \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{1}{n+5}\right]$$

$$= \lambda_a\left(a\sqrt{\frac{M}{R\,T}} + a'\sqrt{\frac{M}{R\,T'}}\right)\left[\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{n+4} - \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{1}{n+5}\right].$$

Bei kleinen Temperaturunterschieden kann man $\sqrt{\frac{M}{R\,T}}$ vor die Klammer setzen, und man erhält somit für den resultierenden Radiometerdruck:

$$\mathfrak{K} = \lambda_a (a + a') \sqrt{\frac{M}{R\,T}}\left[\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{n+4} - \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{1}{n+5}\right].$$

Setzt man die Ausdrücke (9) und (10) für $\lambda_a a'$ und $\lambda_a a$ ein, so ergibt sich endlich:

$$\mathfrak{K} = c\,S_0 \sqrt{\frac{M}{R\,T}}\left[\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{n+4} - \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{1}{n+5}\right]$$

$$\frac{\left(\frac{1}{h_2} - \frac{1}{h_1}\right)(1 - e^{-\beta\delta})(1 + \varrho\, e^{-\beta\delta}) + (1 - \varrho\, e^{-\beta\delta})\left[\frac{\delta}{\lambda_i}(1 + e^{-\beta\delta}) - \frac{2}{\lambda_i \beta}(1 - e^{-\beta\delta})\right]}{\frac{2\,d}{\lambda_a} + \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} + \frac{2}{h} + \frac{\delta}{\lambda_i}} \qquad (22)$$

§ 4. Diskussion des Resultats. 1. Kraftrichtung. Wir wollen nun das hier gefundene Resultat in bezug auf die Kraftrichtung diskutieren.

Wir betrachten den Ausdruck

$$\left(\frac{1}{h_2} - \frac{1}{h_1}\right)(1 - e^{-\beta\delta})(1 + \varrho\, e^{-\beta\delta}) + (1 - \varrho\, e^{-\beta\delta})\left[\frac{\delta}{\lambda_i}(1 + e^{-\beta\delta}) - \frac{2}{\lambda_i \beta}(1 - e^{-\beta\delta})\right],$$

der für die Richtung der Kraft bestimmend ist. Dieser Ausdruck setzt sich aus zwei Summanden zusammen, von denen der zweite niemals negativ werden kann. Es folgt nämlich aus

$$\frac{\delta}{\lambda_i}(1 + e^{-\beta\delta}) - \frac{2}{\lambda_i \beta}(1 - e^{-\beta\delta}) > 0$$

die Ungleichung

$$\frac{\beta\delta}{2} > \frac{1 - e^{-\beta\delta}}{1 + e^{-\beta\delta}}.$$

Um ihre Richtigkeit einzusehen, betrachten wir die Funktion $\dfrac{\frac{x}{2}}{\frac{1 - e^{-x}}{1 + e^{-x}}}$.

Wie man sich durch Differentiation überzeugt, ist diese Funktion stets wachsend, nimmt also gleichzeitig mit x zu. Für $x = 0$ nimmt die Funktion den unbestimmten Wert $\frac{0}{0}$ an. Nach der bekannten Regel von l'Hospital findet man den Wert für $x = 0$ gleich 1. Somit ist für alle positiven x $\frac{x}{2} > \frac{1 - e^{-x}}{1 + e^{-x}}$. Ersetzen wir x durch $\beta\delta$, so erhalten wir die behauptete Ungleichung.

Es ergibt sich somit für den Fall, daß die beiden Oberflächen der Platte gleich beschaffen sind ($h_1 = h_2$), eine positive Radiometerwirkung.

Wenn $h_1 > h_2$, d. h. wenn die bestrahlte Fläche rauher ist als die andere, ergibt sich ebenfalls eine positive Radiometerwirkung. Ist $h_1 < h_2$, so ist für sehr hohe Drucke, sofern eine Radiometerwirkung bei ihnen überhaupt beobachtet werden kann, diese auch noch positiv. Mit abnehmendem Drucke fällt der erste Summand des Ausdruckes

$$\left(\frac{1}{h_2} - \frac{1}{h_1}\right)(1 - e^{-\beta\delta})(1 + \varrho e^{-\beta\delta}) + (1 - \varrho e^{-\beta\delta})\left[\frac{\delta}{\lambda_i}(1 + e^{-\beta\delta}) - \frac{2}{\lambda_i\beta}(1 - e^{-\beta\delta})\right]$$

immer mehr ins Gewicht, und die anfangs schwach positive Radiometerwirkung geht in eine negative über.

Dieses Resultat gilt natürlich nur für solche Radiometerflügel, die aus einem einheitlichen Material von einem überall gleichen Absorptionsvermögen bestehen. Bei den Experimenten hingegen kommen vorwiegend solche Flügel vor, die aus zwei verschiedenen Schichten mit verschiedenen Absorptionskoeffizienten zusammengesetzt sind. Zum Beispiel bestehen die Platten bei den Westphalschen Versuchen aus einer mit einer Ruß- oder Platinmohrschicht bedeckten Metallfolie. Ebenso besaßen die beiden

Seiten der Gerlachschen Molybdänglanzradiometer verschiedene Absorptionskoeffizienten. Es ist dann natürlich die Temperaturverteilung innerhalb der Platte eine ganz andere, und zu dem hier ausgeführten Wärmeleitungseffekt wird noch ein optischer Effekt hinzutreten, dessen Ursache in der Verschiedenheit der Absorptionskoeffizienten der beiden Schichten liegt. Der Wärmeleitungseffekt wird aber auch bei dem Zweischichtenradiometer nicht ohne Bedeutung sein. Das ist besonders aus einem von Gerlach mit einem berußten Glimmerradiometer ausgeführten Versuche zu ersehen[1]). Er fand nämlich bei Bestrahlung der nichtberußten Seite negativen Effekt, der bei Ausschaltung der langwelligen Strahlen in einen positiven übergegangen ist. Dieser Versuch zeigt, daß die negative Radiometerwirkung in der stärkeren Absorption langwelliger Strahlen der berußten Seite ihre Ursache hat. Nun aber ist die anfangs negative Radiometerwirkung bei Ausschaltung der langwelligen Strahlen nur in eine schwache positive übergegangen, im Gegensatz zu den Molybdänglanzradiometern, bei denen unter ähnlichen Versuchsbedingungen der negative Effekt in einen ebenso großen positiven umgekehrt ist. Auch Gerlach vermutete, daß hier ein Wärmeleitungseffekt im Spiele ist. Mittels des von uns gefundenen Resultats läßt sich dieser Versuch sehr einfach erklären. Über den positiven Effekt hat sich ein negativer überlagert, der infolge der besseren Übergangsleitfähigkeit der berußten, nicht bestrahlten Seite entstanden ist. Daß bei den Molybdänglanzradiometern dieser Effekt nicht sehr merkbar war, ist dadurch zu erklären, daß dort die oxydierte Seite von der frischen nicht sehr verschieden war.

Um eine bessere Übereinstimmung mit den Experimenten in bezug auf die Kraftrichtung zu erzielen, müßte man den Radiometerflügel als aus zwei verschiedenen Schichten bestehend annehmen, die verschiedene Absorptionskoeffizienten besitzen. Dementsprechend müßten die Randbedingungen der Differentialgleichungen abgeändert werden.

2. Wärmestrom. Wie aus (21) ersichtlich, ist der Radiometerdruck der ersten Potenz des Wärmestromes proportional. Wenn wir uns in der Verteilungsfunktion nicht nur auf die linearen Glieder beschränkt und noch die quadratischen mitgenommen hätten, so würden wir noch ein Zusatzglied mit φ_x^2 erhalten, nämlich $B \frac{\varphi_x^2}{2p} \frac{M}{RT}$, wobei B ein echter Bruch ist. Beachten wir, daß die Temperaturerhöhung der Platte von

[1]) W. Gerlach, ZS. f. Phys. 2, 207, 1920.



der Größenordnung 1^0 ist[1]) und die Entfernung der Platte von den Gefäßwänden etwa wie bei den Westphalschen Versuchen 5 cm ist, so ergibt sich für φ_x ein Wert von der Größenordnung 10^3. Nehmen wir nun den ungünstigen Fall $M = 28$ (Stickstoff) und p klein genug, aber immerhin noch so groß, daß die freie Weglänge klein gegen die Gefäßdimensionen ist, z. B. $p = 500\,\mathrm{dyn/cm^2}$, so ist das Glied mit φ_x von der Größenordnung 10^{-1}, während das mit φ_x^2 von der Größenordnung 10^{-5} ist. Das steht in Übereinstimmung damit, daß der von Hettner und Czerny beobachtete Radiometereffekt 10^4mal so groß war als der nach der Theorie von E. Einstein errechnete, da ja nach dieser Theorie der Radiometereffekt der zweiten Potenz des Wärmestromes proportional sein soll.

3. Gasdruck. Um (22) in bezug auf Druckabhängigkeit zu untersuchen, betrachten wir den Ausdruck

$$\frac{\left(\frac{1}{h_2}-\frac{1}{h_1}\right)(1-e^{-\beta\delta})(1+\varrho e^{-\beta\delta})+(1-\varrho e^{-\beta\delta})\left[\frac{\delta}{\lambda_i}(1+e^{-\beta\delta})-\frac{2}{\lambda_i\beta}(1-e^{-\beta\delta})\right]}{\frac{2d}{\lambda_a}+\frac{1}{h_1}+\frac{1}{h_2}+\frac{2}{h}+\frac{\delta}{\lambda_i}},$$

der die Druckabhängigkeit angibt. Bei bestimmten Radiometergefäßdimensionen kann es einen Druckbereich geben, für den $\frac{1}{h_1}+\frac{1}{h_2}+\frac{2}{h}+\frac{\delta}{\lambda_i}$ gegen $\frac{2d}{\lambda_a}$ vernachlässigt werden kann. Ebenso wird der erste Summand des Zählers den zweiten stark überwiegen, sobald die beiden Oberflächen der Platte nicht gleich oder angenähert gleich beschaffen sind. Nehmen wir $\varrho = -1$ an, was bei metallischer Reflexion angenähert der Fall sein wird, so vereinfacht sich unser Ausdruck zu

$$\frac{(1-e^{-\beta\delta})\left\{\left(\frac{1}{h_2}-\frac{1}{h_1}\right)(1+e^{-\beta\delta})+\left[\frac{\delta}{\lambda_i}(1+e^{-\beta\delta})-\frac{2}{\lambda_i\beta}(1-e^{-\beta\delta})\right]\right\}}{\frac{2d}{\lambda_a}+\frac{1}{h_1}+\frac{1}{h_2}+\frac{2}{h}+\frac{\delta}{\lambda_i}}.$$

Man sieht sofort, daß, wenn der erste Summand des Zählers den zweiten für große $\beta\delta$ überwiegt, er es um so mehr für kleine $\beta\delta$ tut. Denn der zweite Summand nimmt, wie schon gezeigt, mit $\beta\delta$ ab, während der Faktor von $\frac{1}{h_2}-\frac{1}{h_1}$ mit abnehmendem $\beta\delta$ zunimmt.

[1]) W. Gerlach und W. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 218, 1919.

Wir nehmen nun den ungünstigen Fall großer Absorption ($\beta\delta \gg 1$) an. Das trifft bei den Messungen von Westphal zu, bei denen er die Symmetrie der Radiometerfunktion festgestellt hat. Der uns interessierende Ausdruck nimmt dann die vereinfachte Form

$$\frac{\frac{1}{h_2} - \frac{1}{h_1} + \frac{\delta}{\lambda_i} - \frac{2}{\lambda_i \beta}}{\frac{2d}{\lambda_a} + \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} + \frac{2}{h} + \frac{\delta}{\lambda_i}}$$

an.

Wir wenden nun diese Formel auf eine typische, aus den früher erwähnten Westphalschen Versuchen herausgegriffene Messung an[1]).

Bei dieser Messung war:

Plattenmaterial—Zinn ... $\lambda_i = 0{,}15 \,.\, 4{,}2 \,.\, 10^7$, $\delta = 12{,}5\,\mu$,
Gas—Wasserstoff ...... $\lambda_a = 3 \,.\, 10^{-4} \,.\, 4{,}2 \,.\, 10^7$.
Vordere Fläche des Radiometerflügels dick berußt.

Es ist

$$h = p \frac{n+4}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{R}{MT}} \frac{1-\alpha\nu}{1+\alpha\nu} = pk \frac{\sigma}{2-\sigma},$$

σ_1 für Ruß in $H_2 = 0{,}64$, σ_2 für Glas und blankes Metall in $H_2 = 0{,}36$[2])

Aus diesen Daten ergibt sich:

$$k = 0{,}596,$$

$$\frac{1}{h_2} - \frac{1}{h_1} = 4{,}1 \,.\, 10^{-3} \frac{1}{p},$$

$$\frac{2d}{\lambda_a} = 0{,}8 \,.\, 10^{-3},$$

$$\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} + \frac{2}{h} + \frac{\delta}{\lambda_i} = \frac{1}{h_1} + \frac{3}{h} + \frac{\delta}{\lambda_i} = \frac{1}{p} 27 \,.\, 10^{-3} + \frac{10^{-10}}{0{,}15 \,.\, 4{,}2}.$$

Bei Zulassung eines 5 proz. Fehlers kann man für $p > 600$ dyn/cm² den Ausdruck $\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} + \frac{2}{h} + \frac{\delta}{\lambda_i}$ gegen $\frac{2d}{\lambda_a}$ vernachlässigen. Ebenso ist $\frac{\delta}{\lambda_i} - \frac{2}{\lambda_i \beta}$ für alle in Betracht kommenden Drucke gegen $\frac{1}{h_2} - \frac{1}{h_1}$ vernachlässigbar.

---

[1]) W. H. Westphal, ZS. f. Phys. **1**, 92, 1920.

[2]) Die Werte von σ_1, σ_2 sind aus „Über positive und negative Radiometerwirkungen" von W. Gerlach und W. H. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 218, 1919.

Für alle ähnlichen Radiometerkonstruktionen ist somit bei höheren Drucken die Druckabhängigkeit durch

$$\frac{\frac{1}{h_2} - \frac{1}{h_1}}{\frac{2\,d}{\lambda_a}} = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2\,d}$$

gegeben. Der Radiometereffekt ist also in diesem Druckbereich dem Gasdruck umgekehrt proportional, was sich, wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, mit der von Westphal gefundenen Symmetrie der Radiometerfunktion in Einklang bringen läßt.

Wien, III. physik. Institut d. Universität, Juli 1926.

Über das Ionisierungsgleichgewicht eines lumineszierenden Atomsystems.

Von **B. Gerasimovič** in Charkow (Rußland).

(Eingegangen am 26. Juli 1926.)

Der Aufsatz versucht eine Theorie des statistischen und Strahlungsgleichgewichts eines lumineszierenden Atomsystems unter dem Einfluß einer äußeren Strahlung zu geben. Wenn wir voraussetzen, daß das Prinzip des „detaillierten Balancierens" auch im Falle von elliptisch-elliptischen Übergängen eines lumineszierenden Atomsystems anwendbar ist, gelingt es, eine Abhängigkeit zwischen der Strahlungsintensität und der eigenen Temperatur des Systems festzustellen. Es ergibt sich eine Formel des Ionisierungsgleichgewichts, welche für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts in die bekannte Sahasche Formel übergeht. Eine Anwendung der erhaltenen Resultate auf die Theorie der Nebelflecke liefert die Größenordnung von deren „Temperatur".

Die Theorie des Ionisierungsgleichgewichts eines Atomsystems, welches sich im Zustande des thermodynamischen Gleichgewichts befindet, steht jetzt dank den Arbeiten von Saha, Milne, Fowler u. a. auf einer hohen Stufe. Es ist keine Übertreibung, wenn wir sagen, daß diese Theorie eine der wichtigsten Grundlagen der modernen Astrophysik bildet: sie gestattete, fast bis auf Einzelheiten das Sonnenspektrum zu erklären, eine neue Temperaturskale der heißesten Sterne aufzustellen und hat die Untersuchung der Mikrostruktur des Materials des Inneren der Sterne ermöglicht. Ihre Grundlage bildet jedoch die Voraussetzung, daß das Atomsystem sich im Zustande des thermodynamischen Gleichgewichts befindet, was mit einiger Genauigkeit nur im Inneren der Sterne in beträchtlicher Entfernung von der Oberfläche der Fall sein kann. Diese Bedingung ist nicht einmal im unteren Teile der umkehrenden Schichten erfüllt, und nur eine gewisse Unbestimmtheit der vorhandenen Daten erlaubt eine erfolgreiche Anwendung der Sahaschen Ionisierungsformel auf den Fall, in welchem sie strenggenommen nicht gebraucht werden darf — bei der Erklärung der Sternspektra. Von ihrer Anwendung auf ein lumineszierendes System, welches durch eine äußere Strahlung erregt wird, ist natürlich keine Rede. Jedoch hat dieser allgemeine Fall (welcher auch das thermodynamische Gleichgewicht einschließt) ohne Zweifel eine große astrophysikalische Bedeutung. Solche Fragen, wie das Leitvermögen der Oberschichten unserer Atmosphäre, Struktur der Nebelflecke, die Natur der kosmischen Ca- und Na-Wolken usw. können erst dann

gelöst werden, nachdem eine allgemeine Ionisierungstheorie eines lumineszierenden Systems begründet ist.

In dieser Richtung ist bis jetzt nur ein einziger Versuch gemacht worden. So reduzierten Saha und Swe[1]), indem sie die Methoden von Bose und Ehrenfest kombinierten, eine Formel für die Konzentration der Atome eines lumineszierenden Systems in einem gegebenen Quantenzustande und darauf eine Formel für ein System, welches durch die monochromatische Strahlung erregt wird. Leider kann die Formel von Saha und Swe, indem sie sich auf monochromatische Strahlung bezieht, nicht für reelle Fälle gebraucht werden. Es wird im folgenden der Versuch gemacht werden, eine allgemeine Theorie der Ionisierung eines lumineszierenden Atomsystems, welches aus Atomen mit genügend großen freien Weglängen besteht, zu konstruieren.

§ 1. Atomkonzentration in einem gegebenen Quantenzustande. Es ist bekanntlich erlaubt, auf ein System, welches sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, das Prinzip des statistischen Gleichgewichts („detailed balancing") der elementaren Quantenprozesse (d. h. elliptisch-elliptischer Übergänge) anzuwenden; dieses Prinzip erlaubt das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten des Übergangs aus einem Zustande in einen anderen zu berechnen. Wir betrachten i und j als Indizes zweier beliebiger Quantenzustände $(i < j)$, g_i und g_j als entsprechende Gewichte. Es sei ferner $B_i^j J(\nu_j') d\nu$ die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von einem Elektron aus der Bahn (i) in die Bahn (j) mit Energieabsorption (Frequenz ν_j'), durch eine Strahlung von der Intensität $J(\nu_j') d\nu$ hervorgerufen; es sei weiter A_j^i die Wahrscheinlichkeit eines spontanen Übergangs aus der Bahn (j) in die Bahn (i) mit Ausstrahlung von derselben Frequenz, $B_j^i J(\nu_j') d\nu$ dieselbe Wahrscheinlichkeit für den stimulierten Übergang $(j \rightarrow i)$. Für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts haben wir dann die bekannten Formeln von Einstein:

$$g_i B_i^j = g_j B_j^i; \quad A_j^i / B_j^i = 2 h \nu_j'^3 d\nu / c^2. \tag{1}$$

Da die Wahrscheinlichkeitskoeffizienten Größen sind, welche nicht von der Strahlungstemperatur, sondern nur von den Eigenschaften des Atoms abhängen, so behalten die Formeln von Einstein ihre Bedeutung auch im Falle des Nichtvorhandenseins eines thermodynamischen Gleichgewichts.

[1]) Nature **115**, 377, 1925.



Prof. Milne[1]) erweitert für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts das Prinzip des „detailed balancing" auf elliptisch-hyperbolische und hyperbolisch-elliptische Übergänge, indem er voraussetzt, daß die Zahl der Ionisierungsprozesse, bei welchen ein Elektron aus einem gegebenen Quantenzustand mit einer in einem gegebenen Intervall gelegenen Geschwindigkeit ausgelöst wird, gleich ist der Zahl der Einfangprozesse, bei welchen ein Elektron aus demselben Geschwindigkeitsintervall in denselben Quantenzustand übergeht. Die Rolle des $B_i^j J(\nu_j') d\nu$ übernimmt die Funktion $\psi_i(\nu) J(\nu_j') d\nu$, welche die Wahrscheinlichkeit der Ionisierung aus dem i-Zustand unter dem Einfluß der Strahlung $J(\nu_j') d\nu$ bedeutet. Die Rolle von $B_i^j J(\nu_j'') d\nu$ spielt die Funktion $g_i(v) J(\nu) d\nu$, welche die Wahrscheinlichkeit des Einfangens des Elektrons aus dem gegebenen Geschwindigkeitsintervall, welches durch die Strahlung stimuliert wird, ausdrückt. Schließlich spielt die Rolle der Wahrscheinlichkeit eines spontanen Übergangs $j \rightarrow i$ die Funktion $F_i(v)$, das ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron beim Zusammenstoßen mit ionisierten Atomen in die i-Bahn hineingezogen wird. Mit Hilfe der Planckschen Strahlungsgesetzes und der Ioniserungsformel von Saha erhält Milne:

$$\psi_i(\nu) = \frac{4\pi^2 m^2 \sigma g_0' c^2 v^2 F_i(v)}{g_i h^3 \nu^3}\ {}^{2)},$$

$$\lambda_i(\nu) = \frac{c^2}{2 h \nu^3} = \frac{g_i(v)}{F_i(v)}.$$

Die Funktion $F_i(v)$ kann mit Hilfe des Korrespondenzprinzips berechnet werden, wie es schon von Kramers[3]) im Röntgengebiet und später von Rosseland[4]) ausgeführt worden ist.

Es ergibt sich, daß $F(v)$ für das Einfangen durch den elektronenlosen Kern folgende Gestalt hat:

$$F_i(v) = \frac{f(n)}{v^2 \nu} \cdot \text{const},$$

wo n die Hauptquantenzahl desjenigen Niveaus ist, auf welches das Elektron übergeht, und ν mit v durch die bekannte Formel verbunden ist:

$$\frac{m v^2}{2} = h\nu - \chi_i,$$

wo χ_i die Energie der i-Bahn ist.

[1]) Phil. Mag. **47**, 209, 1924.

[2]) m = Masse des Elektrons, σ = Symmetriezahl (Anzahl der spektroskopischen Valenzelektronen), g_0' = Gewicht des Normalzustandes des ionisierten Atoms.

[3]) Phil. Mag. **46**, Nr. 275, 1923.

[4]) Astrophys. Journ. **61**, Nr. 5, 1925.

Indem wir berücksichtigen, daß χ_i für äußere (optische) Niveaus durch die Rydbergsche Formel dargestellt werden kann:

$$\chi_i = \chi_0 (k - q)^2/(k + i - q)^2,$$

wo q der Quantendefekt, k die Azimutalquantenzahl der entsprechenden Serie und $i = 0, 1, 2 \ldots$ ist, verallgemeinern wir mit Milne[1]) die Funktion $F_i\, v)$ für den Fall der optischen Niveaus in der Gestalt

$$F_i(v) = \frac{C \,.\, \Delta(i)}{v^2\, \nu},$$

wo

$$\Delta(i) = \frac{1}{(k + i - \frac{1}{2} - q)^2} - \frac{1}{(k + i + \frac{1}{2} - q)^2}.$$

C ist für die gegebene Serie konstant.

In dem Falle, daß das Atomsystem, welches durch eine bestimmte Temperatur charakterisiert wird, durch eine schwarze Strahlung von derselben Temperatur angeregt wird, besteht das statistische Gleichgewicht (Stationärsein der Quantenzustände) und das Strahlungsgleichgewicht für beliebig kleine Gebiete des Spektrums, und beide werden durch dieselbe Gleichung ausgedrückt. In dem Falle, welcher uns interessiert, wenn die Gastemperatur mit der Temperatur der Strahlung nicht zusammenfällt. das ist im Falle der Lumineszenz von stationärem Charakter, bezieht sich das Strahlungsgleichgewicht auf die integrale Strahlung. Daher fallen die beiden Gleichgewichtsarten nicht mehr zusammen, sondern werden durch zwei verschiedene Gleichungen ausgedrückt.

Nehmen wir an, daß ein Atomsystem des gegebenen Elements in dem gegebenen Ionisierungszustande der Einwirkung äußerer Strahlung von vorgeschriebener Dichte unterworfen ist. Nach einer gewissen Zeit geht das System in einen Zustand über, in welchem die Bedingungen der beiden Gleichgewichtsarten erfüllt sind, es nimmt die stationäre Temperatur an und sein Ionisierungsgrad wird durch den Partialdruck der Elektronen p_e und das Verhältnis x, der Zahl der ionisierten Atome zur ganzen Atomzahl des Systems charakterisiert.

Wir wollen der Einfachheit wegen annehmen, daß die Zahl der Quantenzustände begrenzt und gleich s ist. Jeder Zustand ergibt uns eine Gleichung, welche ausdrückt, daß die Gesamtzahl der Übergänge in den gegebenen Zustand gleich der Gesamtzahl der Übergänge aus dem

[1]) Monthl. Not. 85.

gegebenen Zustand in alle anderen ist. Auf diese Weise erhalten wir s Gleichungen für das statistische Gleichgewicht und gleichzeitig die Gleichung des Strahlungsgleichgewichts für die integrale Strahlung, also zusammen $s + 1$ Gleichungen. In jede der s Gleichungen für das statistische Gleichgewicht werden $3(s-1)$ unbekannte Einsteinsche Wahrscheinlichkeitskoeffizienten eingehen; mit Hilfe der Formeln (1) reduzieren wir ihre Zahl auf $s-1$, so daß im ganzen $s(s-1)$ übrigbleiben. Da außerdem die Atomkonzentrationen $\frac{n_i}{n_0}$ $(i = 1, 2 \ldots s-1)$ und die Grundgrößen T_0, p_e, x unbekannt bleiben, sind im ganzen $s^2 + 2$ Unbekannte zu bestimmen. Eine partielle Lösung ist natürlich nur möglich im Falle $s = 1$, d. h. wenn wir uns auf die Grundbahn beschränken.

Darum ist es nötig, eine ergänzende Hypothese über den Charakter des stationären Zustandes des Systems zu konstruieren. Am natürlichsten erscheint es, das Prinzip des „detaillierten Balancierens“ auf elliptisch-elliptische Übergänge der Atome des lumineszierenden Systems zu verallgemeinern. Diese Hypothese gestattet sofort, die relativen Atomkonzentrationen $\left(\frac{n_i}{n_0}\right)$ als Funktionen von T_0 zu finden und sich von den unbekannten Wahrscheinlichkeitskoeffizienten zu befreien.

Wir nehmen an, daß ein System durch eine Strahlung angeregt wird, die in bezug auf eine gegebene Achse symmetrisch ist: $4\pi J(\nu, \Theta)$, wo Θ der Winkel zwischen der Achse und dem Strahl ist. Die Intensität der effektiven Strahlung der gegebenen Frequenz wird sein:

$$J(\nu) = \frac{1}{4\pi} \int J(\nu, \Theta)\, d\omega + J_0(\nu),$$

wo $4\pi J_0(\nu)$ die eigene Strahlung des Systems ist.

Wenn wir den Übergang aus dem 0-Zustand in den i-Zustand und umgekehrt betrachten, erhalten wir nach dem Prinzip des „detaillierten Balancierens“:

$$n_0 B_0^i J(\nu_i')\, d\nu = n_i [A_i^0 + B_i^0 J(\nu_i')\, d\nu],$$

wo $h\nu_i' = \chi_0 - \chi_i$. Einsteins Formeln ergeben sofort:

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{g_i}{g_0} \frac{J(\nu_i')}{J(\nu_i') + \frac{2h\nu_i'^3}{c^2}} = \frac{g_i}{g_0} f(\nu_i').$$

Im Falle des thermodynamischen Gleichgewichts gibt diese Formel den bekannten Ausdruck für die Konzentrationen:

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{h \nu'_i}{k T_0}}.$$

Die oben gefundene Formel wurde vor kurzem durch Saha und Swe (op. cit.) auf thermodynamischem Wege gefunden; bei uns ist sie eine Folge der allgemeinen statistischen Analyse der Quantenprozesse. Wenn wir ein System von N Atomen [$N(1-x)$ neutralen] betrachten, erhalten wir leicht

$$n_i = \frac{N(1-x)\, g_i f(\nu'_i)}{\sum g_i f(\nu'_i)} = \frac{N(1-x)\, g_i f(\nu'_i)}{S}. \tag{2}$$

In bezug auf die Reihe S läßt sich im allgemeinen dasselbe sagen, was für die Reihe $b(T) = \sum g_i e^{-\frac{(\chi_0 - \chi_i)}{k T_0}}$ der gewöhnlichen Theorie des Dissoziationsgleichgewichts gilt. Diese sogenannte „partition function" divergiert infolge der theoretisch unendlichen Zahl der Quantenzustände. Doch hat Urey[1]) bekanntlich gezeigt, daß man dieser Schwierigkeit ausweichen kann, indem man die zweite Näherung benutzt, die dem Übergang von der Boyle-Marotteschen Formel zur van der Waalsschen analog ist. Deshalb will ich die Frage über die Konvergenz von S nicht weiter berühren.

Wenn wir zu den Gleichungen (2) noch eine Gleichung fügen, welche ausdrückt, daß die gesamte Zahl der freien Elektronen konstant ist ($x = \text{const}$), so wird das erhaltene System der $(s+1)$-Gleichungen das statistische Gleichgewicht charakterisieren. Wenn wir dazu noch die Gleichung des Strahlungsgleichgewichts für die integrale Strahlung nehmen, erhalten wir ein System von $(s+2)$-Gleichungen, welches das Problem löst. In der Tat: da es an Zufluß von Energie von äußeren und von inneren ($x = \text{const}$) fehlt, ist eine Gasausbreitung bei von Null verschiedenen Drucken unmöglich; T_0 und p_e bleiben konstant, es bleiben folglich auch die n konstant. Die erhaltenen Gleichungen gestatten T_0 zu finden und ebenso diejenige Funktion von x und p_e, welche im Falle des thermodynamischen Gleichgewichts die Sahasche Formel gibt.

§ 2. Gleichung des Strahlungsgleichgewichts. Wenn wir den Gasdruck genügend klein annehmen, können wir die hyperbolisch-

[1]) Astrophys. Journ. **59**, 1, 1924; siehe auch Fowler, Phil. Mag. (7) **1**, April 1926.



hyperbolischen Übergänge vernachlässigen, da sie bekanntlich durch die Übergänge der gebundenen Elektronen aus den höheren Bahnen in die niederen ohne Ausstrahlung kompensiert werden, die Zahl der letzteren aber dem Quadrat des Druckes proportional ist. Auf Grund unserer Annahme über die Anwendbarkeit des Prinzips des „detaillierten Balancierens" auf elliptisch-elliptische Übergänge brauchen wir diese letzteren nicht zu betrachten, da in der Gleichung des Strahlungsgleichgewichts die Absorption und die Ausstrahlung infolge der Wirkung dieses Mechanismus sich genau kompensieren. So bleibt nur übrig, den wichtigsten Teil zu betrachten, die hyperbolisch-elliptischen und die elliptisch-hyperbolischen Übergänge, welche mit den kontinuierlichen Spektren jenseits der Seriengrenzen zusammenhängen; in diesem Gebiet tritt nämlich der „nicht-Kirchhoffsche" Charakter der Lumineszenz in Erscheinung.

Es sei $\psi_i(\nu) J(\nu) d\nu$ die Ionisierungswahrscheinlichkeit (aus dem i-Zustand) unter dem Einfluß der Strahlung $J(\nu) d\nu$. Die Volumeneinheit des Gases (wir nehmen es einatomig an) wird in der Zeiteinheit infolge solcher Ionisierungsprozesse im gegebenen Spektralgebiete den Energiebetrag absorbieren:

$$n_i h\nu \psi_i(\nu) J(\nu) d\nu$$

und im ganzen bei allen möglichen Ionisierungen aus diesem Zustand den Betrag:

$$\int_{\nu_i}^{\infty} n_i h\nu \psi_i(\nu) J(\nu) d\nu,$$

wo $h\nu_i = \chi_i$. Somit wird bei allen elliptisch-hyperbolischen Übergängen der Betrag absorbiert:

$$\sum_0^{n-1} {}_i \int_{\nu_i}^{\infty} n_i h\nu \psi_i(\nu) J(\nu) d\nu.$$

Wenn wir annehmen, daß die Gasdichte nicht so gering ist, daß wir das Maxwellsche Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung nicht anwenden dürfen, so finden wir, daß die Zahl der Elektronen, welche mit Geschwindigkeiten zwischen v und $v + dv$ in der Zeiteinheit dem ionisierten Atom auf der Entfernung $p \ldots p + dp$ begegnen, gleich ist:

$$8\pi^2 N_e \left(\frac{m}{2\pi k T_0}\right)^{3/2} e^{-1/2 \frac{m v^2}{k T_0}} v^3 \frac{dp^2}{2} dv,$$

wo N_e die Zahl der Elektronen ($N_e = Nx$), m die Elektronenmasse, k die Boltzmannsche Konstante ist. Wenn n_0' die Zahl der ionisierten

Atome im normalen Zustand ist (d. h. derjenigen Atome, die zum Einfangen freier Elektronen fähig sind), so wird die gesamte Ausstrahlung bei allen möglichen hyperbolisch-elliptischen Übergängen zum i-Zustand:

$$8\,\pi^2 N_e n_0' h \left(\frac{m}{2\,\pi\,k\,T_0}\right)^{3/2} \int_0^\infty \nu\, e^{-\frac{1}{2}\frac{m v^2}{k T_0}} v^3 F_i(v)\left[1 + \lambda_i J(\nu)\right] d\nu,$$

wo ν sich aus der Gleichung $\frac{m v^2}{2} = h\nu - \chi_i$ ergibt und $F_i(v)$ die Wahrscheinlichkeit ist, daß beim Zusammenstoß mit dem ionisierten Atom das Elektron (v) in dem Zustand i gebunden wird; $F_i(v)$ ist dieselbe Wahrscheinlichkeit, durch Strahlung stimuliert, wobei [1]):

$$F_i(v) = \int_0^{p_0} f(v \cdot p) \cdot p \cdot dp,$$

wo $f(v, p)$ die Wahrscheinlichkeit des Einfangens bei einem $(v \cdot p)$-Zusammenstoß, p_0 der effektive Halbmesser des Atoms ist.

In diesem Falle wird die Grundgleichung für das Strahlungsgleichgewicht der integralen Strahlung folgende Gestalt annehmen:

$$\sum_0^{s-1} \int_{\nu_i}^\infty n_i\, \psi_i(\nu)\, \nu\, J(\nu)\, d\nu = 8\,\pi^2 N_e n_0' \left[\frac{m}{2\,\pi\,k\,T_0}\right]^{3/2}$$

$$\sum_0^{s-1} \int_0^\infty \nu\, e^{-\frac{1}{2}\frac{m v^2}{k T_0}} v^3 F_i(v)\left[1 + \lambda_i J(\nu)\right] d v,$$

wo $\frac{m v^2}{2} = h\nu - \chi_i$ ist.

Bei der Herleitung dieser Gleichung vernachlässigten wir die Ausstrahlung und die Absorption der ionisierten Atome und die Ionisierung höherer Ordnung. Wie wir weiter unten sehen werden, läßt sich dies alles in Betracht ziehen. Somit bezieht sich diese Gleichung strenggenommen nur auf Wasserstoff oder He usw.

Die Funktionen $\psi_i(\nu)$, $F_i(v)$, λ_i können als bekannt angesehen werden, da ihre Gestalt nicht von äußeren Umständen des Gassystems abhängt, sie können so angenommen werden, wie sie im Falle des thermodynamischen Gleichgewichts nach den Formeln von Milne, Kramers

[1]) Milne, Phil. Mag. (6) **47**, 220, January 1924.



und **Rosseland** erscheinen. Infolgedessen ergibt sich als Gleichung für das Strahlungsgleichgewicht nach einer leichten Integration

$$\frac{c^2 \sigma m^{3/2}}{2 h^3} g_0' \sum_0^{s-1} i \frac{n_i \Delta(i)}{g_i} \int_{\nu_i}^{\infty} \frac{J(\nu)\, d\nu}{\nu^3}$$

$$= \frac{N_e n_0'}{(2\pi k T_0)^{3/2}} \left[\frac{k T_0}{h} \sum_0^{s-1} i\, \Delta(i) + \frac{c^2}{2h} \sum_0^{s-1} i\, \Delta(i)\, e^{\frac{\chi_i}{k T_0}} \int_{\nu_i}^{\infty} \frac{e^{-\frac{h\nu}{k T_0}} J(\nu)\, d\nu}{\nu^3} \right]. \qquad (\alpha)$$

Die Bedeutung der Symbole σ, g_0', g_i, $\Delta(i)$ ist in § 1 angegeben.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ($T = T_0$) ist

$$J(\nu) = \frac{2 h \nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k T_0}} - 1}; \qquad n_i = \frac{N(1-x)\, g_i\, e^{-\frac{(\chi_0 - \chi_i)}{k T_0}}}{b(T_0)},$$

wo $b(T_0)$ sogenannte „partition function" ist. Indem wir einsetzen:

$$N_e = N_x \quad \text{und} \quad N = \frac{P}{(1+x) k T_0}, \qquad (\beta)$$

wo P der hydrostatische Druck ist, erhalten wir $[T_0 = T]$ die bekannte **Sahasche** Formel:

$$\frac{x^2}{1-x^2} P = \frac{(kT)^{5/2} (2\pi m)^{3/2} b'(T_0)\, \sigma\, e^{-\frac{\chi_0}{k T_0}}}{b(T_0)\, h^3},$$

wo $b'(T_0)$ „partition function" für das ionisierte Atom ist.

Die Gleichung (α) ist allgemein; sie kann aber nur bei bestimmten Voraussetzungen in bezug auf $J(\nu)$ nützlich sein. Nehmen wir an, daß das Gas eine genügend dicke Schicht bildet, die von außen durch eine Strahlungsquelle von der effektiven Temperatur T beleuchtet wird; nicht weit von der äußeren Oberfläche, wo man die Veränderung der äußeren Strahlung infolge der Absorption vernachlässigen kann, wird die effektive Strahlung $J(\nu)$ sein:

$$J(\nu) = A \cdot \frac{2 h \nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{h \nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k T_0}} - 1}.$$

In Abhängigkeit von der Entfernung der Quelle ändert sich A von $^1/_2$ bis 0. Wenn $A = {}^1/_2$, $T = T_0$, so haben wir den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts. Indem wir (β) (γ) und die Werte n_i aus dem vorhergehenden Paragraphen benutzen, erhalten wir nach der Inte-

gration und einer leichten Vereinfachung die endgültige Gleichung für das Strahlungsgleichgewicht:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{x^2}{1-x^2}P = -\frac{\sigma(2\,k\,m)^{3/2}(k\,T_0)^{5/2}\,S'}{h^3\,.\,S}\\
&\left[\frac{\sum_0^{s-1} {}^i\,\varDelta(i)\,f(\nu_i')\left[A\,k\,T\log\left(1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)+\frac{k\,T_0}{2}\log\left(1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT_0}}\right)\right]}{\sum_0^{s-1} {}^i\,\varDelta(i)\left[\frac{k\,T_0}{2}+A\,h\,R_i\,e^{\frac{h\nu_i}{kT_0}}-\frac{k\,T_0}{2}\,e^{\frac{h\nu_i}{kT_0}}\log\left(1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT_0}}\right)\right]}\right]\\
&\text{wo}\\
&\qquad R_i = \int_{\nu_i}^{\infty}\frac{e^{-\frac{h\nu}{kT_0}}\,d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}
\end{aligned}\right\}\quad(\mathrm{I})$$

und nach § 1 $f(\nu_0') = 1$. Wenn $A \rightarrow \frac{1}{2}$, $T \rightarrow T_0$, verwandelt sich unsere Formel in die Sahasche.

§ 3. Die Grundgleichung des statistischen Gleichgewichts. Wir wenden uns nun der Herleitung der Grundgleichung des statistischen Gleichgewichts zu, welche ausdrückt, daß die Zahl der freien Elektronen des Systems konstant ist und mit den Konzentrationsgleichungen (§ 1) das Stationärsein der Quantenzustände garantiert. Man findet leicht, daß die Zahl der Ionisierungsprozesse (aus dem i-Zustand) gleich ist:

$$n_i\int_{\nu_i}^{\infty}\psi_i(\nu)\,J(\nu)\,d\nu,$$

und die Zahl der Einfangprozesse in den i-Zustand:

$$8\,\pi^2\,N_e\,n_0'\left(\frac{m}{2\,\pi\,k\,T_0}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}e^{-\frac{1}{2}\frac{m v^2}{kT_0}}\,v^3 F_i(\nu)\,[1+\lambda_i\,J(\nu)]\,d\nu,$$

wo

$$\frac{m\,v^2}{2} = h\,\nu - \chi_{\varepsilon}.$$

Es ist klar, daß die gesuchte Bedingung der Konstanz der Zahl der freien Elektronen sein wird:

$$\sum_0^{s-1} {}^i\,n_i\int_{\nu_i}^{\infty}\psi_i(\nu)\,J(\nu)\,d\nu$$

$$= 8\,\pi^2\,N_e\,n_0'\,\frac{m^{3/2}}{(2\,\pi\,k\,T_0)^{3/2}}\sum_0^{s-1} {}^i\int_0^{\infty}e^{-\frac{1}{2}\frac{m v^2}{kT_0}}\,v^3\,F_i(\nu)\,[1+\lambda_i\,J(\nu)]\,d\nu.$$

Wenn wir die Funktionen $\psi_i(\nu)$, $F_i(\nu)$, λ_i nach Milne-Kramers und $J(\nu)$ nach § 2 einführen, so finden wir:

$$\frac{1-x}{S}\sigma\frac{m^{3/2}}{h^3}\sum_0^{s-1}{}^i \Delta(i) f(\nu_i')\int_{\nu_i}^{\infty}\left[\frac{A}{\nu\left[e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right]}+\frac{1}{2}\frac{1}{\nu\left(e^{\frac{h\nu}{kT_0}}-1\right)}\right]d\nu$$

$$=\frac{Nx^2}{S'(2\pi kT_0)^{3/2}}\left[\sum_0^{s-1}{}^i e^{\frac{h\nu_i}{kT_0}}\Delta(i)\int_{\nu_i}^{\infty}\left(\frac{e^{-\frac{h\nu}{kT_0}}}{\nu}+\frac{A e^{-\frac{h\nu}{kT_0}}}{\nu\left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)}+\frac{1}{2}\frac{e^{-\frac{h\nu}{kT_0}}}{\nu.\left(e^{\frac{h\nu}{kT_0}}-1\right)}\right)d\nu\right].$$

Wir finden weiter:

$$\int_{\nu_i}^{\infty}\frac{d\nu}{\nu\left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)}=\int_{\nu_i}^{\infty}\left[\frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\nu}+\frac{e^{-\frac{2h\nu}{kT}}}{\nu}+\cdots\right]d\nu=-\sum_1^{\infty}{}^j E\left(-\frac{h\nu_i j}{kT}\right),$$

wo

$$E(-x)=\int_{-\infty}^{-x}\frac{e^z}{z}dz$$

der Besselsche Integrallogarithmus ist.

Analog erhalten wir:

$$\int_{\nu_i}^{\infty}\frac{e^{-\frac{h\nu}{kT_0}}}{\nu.\left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)}d\nu=-\sum_1^{\infty}{}^j E\left(-\frac{h\nu_i j}{kT}-\frac{h\nu_i}{kT_0}\right).$$

$$\int_{\nu_i}^{\infty}\frac{e^{-\frac{h\nu}{kT_0}}}{\nu.\left(e^{\frac{h\nu}{kT_0}}-1\right)}d\nu=-\sum_2^{\infty}{}^j E\left(-\frac{h\nu_i j}{kT_0}\right).$$

Die Grundgleichung des statistischen Gleichgewichts erhält damit die Gestalt:

$$\frac{x^2}{1-x^2}P=\frac{\sigma(2\pi m)^{3/2}(kT_0)^{3/2}S'}{h^3 S}\cdot\frac{\sum_0^{s-1}{}^i\Delta(i)f(\nu_i')\left[A\sum_1^{\infty}{}^j E\left(-\frac{h\nu_i j}{kT}\right)+\frac{1}{2}\sum_1^{\infty}{}^j E\left(-\frac{h\nu_i j}{kT_0}\right)\right]}{\sum_0^{s-1}{}^i\Delta(i)e^{\frac{h\nu_i}{kT_0}}\left[\frac{1}{2}E\left(-\frac{h\nu_i}{kT_0}\right)+A\sum_1^{\infty}{}^j E\left(-\frac{h\nu_i j}{kT}-\frac{h\nu_i}{kT_0}\right)+\frac{1}{2}\sum_1^{\infty}{}^j E\left(\frac{h\nu_i j}{kT_0}\right)\right]}\qquad\text{(II)}$$

Wenn $A \rightarrow \frac{1}{2}$, $T \rightarrow T_0$, $S \rightarrow b(T_0)$, $S' \rightarrow b'(T_0)$, geht diese Formel des statistischen Gleichgewichts in die bekannte **Sahasche** Formel über.

Der Vergleich von (I) und (II) erlaubt eine Gleichung aufzustellen, welche T_0 und A verbindet und die Möglichkeit gibt, eine von diesen Größen zu bestimmen, wenn die andere bekannt ist, nämlich:

$$\left.\begin{aligned} & -\frac{\sum_0^{s-1}{}_i \Delta(i) f(\nu_i')\left[kTA\log\left(1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)+\frac{kT_0}{2}\log\left(1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT_0}}\right)\right]}{\sum_0^{s-1}{}_i \Delta(i)\left[\frac{kT_0}{2}+Ahe^{\frac{h\nu_i}{kT_0}}R_i-\frac{kT_0}{2}e^{\frac{h\nu_i}{kT_0}}\log\left(1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT_0}}\right)\right]} \\ & =\frac{\sum_0^{s-1}{}_i \Delta(i) f(\nu_i)\left[A\sum_1^{\infty}{}_j E\left(-\frac{h\nu_i j}{kT}\right)+\frac{1}{2}\sum_0^{s-1}{}_j E\left(-\frac{h\nu_i j}{kT_0}\right)\right]}{\sum_0^{s-1}{}_i \Delta(i) e^{\frac{h\nu_i}{kT_0}}\left[\frac{1}{2}E\left(-\frac{h\nu_i}{kT_0}\right)+A\sum_1^{\infty}{}_j E\left(-\frac{h\nu_i j}{kT}-\frac{h\nu_i}{kT_0}\right)+\frac{1}{2}\sum_1^{\infty}{}_j E\left(-\frac{h\nu_i j}{kT_0}\right)\right]} \end{aligned}\right\} \text{(III)}$$

Mit $A = \frac{1}{2}$, $T = T_0$ verwandelt sich diese Gleichung in eine Identität. Es läßt sich beweisen, daß, wenn wir diese Gleichung als quadratische Gleichung für A betrachten, wir nur eine einzige positive Wurzel für A erhalten, wenigstens in den beiden extremen Fällen: wenn $\frac{T - T_0}{T}$ klein ist, und wenn es der Einheit nahe ist. Der erste Fall entspricht unbeträchtlichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht (umkehrende Schichten der Sterne), der zweite der Ionisierung aus großen Entfernungen.

Ein lumineszierendes System, beleuchtet durch monochromatische Strahlung einer unendlich schmalen Spektrallinie, folgt bekanntlich dem **Stokes**schen Gesetz nur in dem Falle, daß es nicht stationär ist, d. h. daß die Strahlung für die Erwärmung des Systems oder für eine Arbeit chemischen Charakters verbraucht wird. Es ist jedoch nicht schwer, sich zu überzeugen, daß ein lumineszierendes Atomsystem, welches durch eine Strahlung von **endlicher** spektraler Ausdehnung beleuchtet wird, dem **Stokes**schen Gesetze folgen und dabei im stationären Zustand bleiben kann.

Es ist in der Tat nicht schwer zu beweisen, indem man die bekannte Methode der Berechnung des monochromatischen Absorptionskoeffizienten [nach der Funktion $\psi_i(\nu)$] anwendet, daß sogar im allgemeinen Falle, wie im Falle des thermodynamischen Gleichgewichts, der Koeffizient

$$\alpha(\nu) \sim \frac{1}{\nu^3}$$

ist. Nach dem Vorherigen ist für ein stationär lumineszierendes System die Zahl der Einfangprozesse gleich der Zahl der photoelektrischen Ionisierungsprozesse und absorbierte Energie gleich der ausgestrahlten Energie. Somit ist die mittlere Energie der absorbierten Quanten gleich der mittleren Energie der ausgestrahlten Quanten. Indem wir uns erinnern, daß $\alpha(\nu) \sim \frac{1}{\nu^3}$, ist es leicht zu verstehen, daß das Intensitätsmaximum im kontinuierlichen Spektrum eines lumineszierenden Systems selbst dann nach der roten Seite verschoben ist, wenn das System sich im stationären Zustand befindet. Diese Überlegung ist natürlich auch in dem Falle anwendbar, daß die anregende Strahlung auf ein enges aber endliches Spektralgebiet beschränkt ist.

Bei der Herleitung unserer Gleichungen vernachlässigten wir die Ausstrahlung und die Absorption der ionisierten Atome und die Ionisierungen höherer Ordnung. Wenn wir die benachbarten Ordnungen in Betracht ziehen, gleichsam als zwei Phasen, deren Gesamtheit der Bedingung des statistischen Gleichgewichts unterworfen ist, so können wir für sie Gleichungen konstruieren, die (II) entsprechen, und wir finden dann eine analoge Formel, nur mit dem Unterschied, daß links für die r-te und $r+1$-te Phase $\frac{x_{2+1}}{x_2} p_e$ stehen wird, wo x_2 die relative Zahl der Atome ist, welche r Elektronen verloren haben; alle Größen, welche rechts stehen, werden sich auf die genannten Phasen beziehen. Für das Strahlungsgleichgewicht besteht nur eine einzige Gleichung, welche alle Phasen umfaßt; sie wird sehr kompliziert sein; kombiniert mit den obenerwähnten Formeln wird sie die Temperatur T_0 als Funktion von A bestimmen.

§ 4. Ionisierung aus großer Entfernung. Vom Standpunkt der kosmischen Physik betrachtet, bietet dieser Fall das höchste Interesse. In ihm konzentrierten sich die Fragen über die Leitfähigkeit der höheren Atmosphärenschichten, über das Leuchten der Nebelflecke und die Absorption der kosmischen Ca- und Na-Wolken. Leider wird die Erforschung dieser Probleme durch zwei Ursachen verwickelt. In diesen Fällen befindet sich das ionisierte Gas in so hohem Verdünnungsgrade, daß die Grundformel der kinetischen Gastheorie darauf nicht anwendbar ist — die freie Weglänge ist zu groß, als daß die Zusammenstöße die Anwendbarkeit des Maxwellschen Gesetzes garantieren könnten. Andererseits läßt uns die niedrige Temperatur dieser Regionen (z. B. der höheren Atmosphärenschichten) vermuten, daß wir es hier weniger mit

einem Agglomerat von Atomen, als mit einem komplizierten System von mehratomigen Molekülen zu tun haben. Diese beiden Hindernisse scheinen nicht zusammen aufzutreten. So kommt in den höheren Schichten der irdischen Atmosphäre nur das zweite in Frage, da selbst noch in 800 km Höhe die molekularen Zusammenstöße ziemlich häufig sind. Umgekehrt zeigt das Spektrum der planetarischen Nebelflecke, daß wenigstens die bekannten Elemente sich dort im Atomzustand befinden; andererseits führt aber die hydrostatische Theorie[1]) auf so geringe Dichten (von der Größenordnung 10^{-19} CGS), daß bei ihnen die Zusammenstöße selber das Maxwellsche Gesetz nicht garantieren können.

Wir wollen jetzt unsere Formeln für den Fall betrachten, daß A so gering ist, daß man die Quadrate dieser Größe vernachlässigen kann. Wenn wir uns auf eine einzige Quantengrundbahn beschränken und $z = T_0/T$ setzen, so erhält die Gleichung, welche T bestimmt, folgende Gestalt:

$$A = \frac{z^2}{16(1-z)} e^{-\frac{2h\nu_0}{kT_0} + \frac{h\nu_0}{kT}},$$

wenn wir $e^{-\frac{h\nu_0}{kT_0}}$ als kleine Größe erster Ordnung betrachten und die bekannte Zerlegung der Integrallogarithmen bei großen x benutzen,

$$E(-x) = -\frac{e^{-x}}{x}\left[1 - \frac{1!}{x} + \frac{2!}{x^2} - \frac{3!}{x^3} + \cdots\right].$$

Diese Gleichung gestattet uns, die Temperatur eines stationären Gases in gegebener Entfernung von der anregenden Strahlungsquelle zu bestimmen.

Wir wollen die erhaltene Gleichung versuchsweise auf einen typischen planetarischen Nebelfleck anwenden, welcher unter dem Einfluß einer intensiven Strahlungsquelle von hoher Frequenz luminesziert. Diese Quelle gehört bekanntlich zu den Sternen der O-Klasse [sogenannter Kern[2])] und befindet sich in sehr großer Entfernung von dem Nebelfleck. Wir sehen diesen Nebelfleck als hohle sphärische Gasschicht an, in deren Zentrum sich ein Kern-Stern befindet; wir nehmen an, daß er aus einatomigem Wasserstoff besteht (ohne Zweifel erscheint dieser mit He und He^+ zusammen als Hauptbestandteil der Nebelflecke). Als Grundlage für die Rechnung nehmen wir folgendes an:

Mittlerer äußerer Winkelhalbmesser der Schicht . . . . 19,6″ [2])
mittlere Dicke in Teilen des äußeren Halbmessers . . . . 0,3 [2])
mittlere Parallaxe (mittlere Parallaxe der normalen O-Sterne) . . . 0,0013″ [3])

---

[1]) Siehe meinen Aufsatz in „Astron. Nachr." **225**, Nr. 5382, Juli 1925.
[2]) Nach Curtis, Lick Publications **13**, Part III, 1918.
[3]) Nach Wilson, Astrophys. Journ. **36**, 1912.

Wenn wir in diesem Falle den Raum zwischen dem Kern und der Schicht als vollkommen durchsichtig voraussetzen und den Halbmesser des Kernes zu 10 Sonnen-Halbmessern $= 7 . 10^{11}$ cm annehmen, finden wir A von der Größenordnung 10^{-11}. Für die Temperatur T der Kernoberfläche können wir nach der Temperaturskale der sehr heißen Sterne von Milne-Fowler $T = 35000^0$ abs. annehmen. Wenn wir voraussetzen, daß die Nebelschicht aus einatomigem Wasserstoff besteht, und für ν_0 die Grenze der Lyman-Serie einsetzen, erhalten wir für die Temperatur der Nebelschicht (d. h. für einen Teil, welcher der inneren Oberfläche ziemlich nahe ist) T_0 ungefähr $= 12000^0$. Für die He$^+$-Serie gibt unsere Formel eine Größe derselben Ordnung. Wollten wir aber mit K. Compton und H. Russell[1]) vermuten, daß die zweiquantige Bahn des Wasserstoffs metastabil ist und sie als Grundbahn annehmen, so würden wir für T_0 ungefähr 2000^0 erhalten.

Obwohl das erhaltene Resultat sehr hypothetisch ist, charakterisiert es doch klar genug die Ordnung der „Nebelfleckentemperatur", und in dieser Hinsicht steht es scheinbar in scharfem Widerspruch zu den Ergebnissen der hydrostatischen Theorie, welche unter anderem auch auf der Anwendung der idealen Gasgesetze begründet sind. In dem oben zitierten Aufsatz, welcher eine makroskopische Theorie der sphärischen planetarischen Nebelflecke gibt, habe ich gefunden, daß die Temperatur eines typischen Nebelflecks im Gebiete des maximalen hydrostatischen Druckes von der Größenordnung 10^0 abs. ist. Dieser Widerspruch ist jedoch nur scheinbar. Die Ergebnisse der hydrostatischen Forschung charakterisieren die kinetische Energie der Atome, die zweifellos sehr gering ist. Das Ergebnis der Ionisierungstheorie bezieht sich auf die kinetische Energie der Elektronen — als der wirklichen Vermittler in der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie. Wir haben keinen Grund, anzunehmen, daß die unelastischen Zusammenstöße zwischen Atomen und Elektronen diejenige Ausgleichung der Temperaturen verursachen, welche das Gleichgewicht von Gasgemischen charakterisiert, um so mehr, als der Begriff der „Temperatur" bei so hohen Verdünnungen noch einer ergänzenden Analyse bedarf.

Wenn die Geschwindigkeiten der Elektronen nach dem Maxwellschen Gesetz verteilt sind, wird die Temperatur diejenige Konstante sein, welche diese Verteilung charakterisiert. Die Untersuchung der Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten bei der Entladung unter er-

[1]) Nature 1924.



niedrigtem Drucke läßt die Anwendbarkeit des Maxwellschen Gesetzes auf die Elektronen eines Nebelflecks möglich erscheinen. Es ergibt sich nämlich [1]), daß im Lichtbogen die Elektronen in dem Zeitraum zwischen zwei Zusammenstößen vielmalige Veränderungen des Impulses erleiden, welche die Maxwellsche Verteilung der Geschwindigkeiten garantieren, sogar unter Verhältnissen, die sehr weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt sind — wenn geladene Wändchen die schnellsten Elektronen „auslesen", so daß sie ohne Unterlaß die Maxwellsche Verteilung zerstören.

Auch abgesehen von unserer Definition der „Temperatur der Nebelflecke" ist es klar, daß die „hydrostatische Temperatur" den Elektronen keine hinreichenden Geschwindigkeiten erlaubt, um ein kontinuierliches Spektrum jenseits der Grenze der Balmer-Serie zu erzeugen. Eine Ausstrahlung von ungefähr $\lambda = 3340$ Å verlangt, daß die Elektronen vor dem Einfangen eine Geschwindigkeit von der Größenordnung $3 . 10^7$ cm/sec besitzen. Sogar diese bescheidene Schätzung gibt für die „Temperatur" einen Wert höher als 2000^0 abs. Es ist auch interessant zu bemerken, daß Eddington [2]) für die Temperatur des interstellaren Gases 10000 bis 20000^0 erhält, während er die „Temperatur des Raumes" auf ungefähr 30^0 schätzt.

U. S. S. R. Charkow. Sternwarte, Juni 1926.

---

[1]) I. Langmuir, Phys. Rev. November 1925.

[2]) Bakerian lecture 1926. Ich zitiere nach dem sehr kurzen Bericht in Nature **117**, Nr. 2949 Mai 26, 1926.



Zur Struktur des Bleibogenspektrums.

Von **H. Gieseler** in Charlottenburg und **W. Grotrian** in Potsdam.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1926.)

1. Teil. Es wird gezeigt, daß die bisher im Bleibogenspektrum bekannten Terme, sowie auch einige neue, die in dieser Arbeit mitgeteilt werden, sich deuten lassen als Singulett- und Tripletterme entsprechend dem Termschema, das F. Hund für die Bogenspektren der Elemente der vierten Vertikalreihe des periodischen Systems angegeben hat. — 2. Teil. Die von Thorsen gefundenen Nebenserien werden nach höheren Seriengliedern hin vervollständigt und es wird gezeigt, daß diese Serien ein anomales Verhalten zeigen sowohl hinsichtlich der Intensitäten der Linien wie auch hinsichtlich der Größe der Terme.

Über die Struktur der Bogenspektren der Elemente der vierten Vertikalreihe des periodischen Systems (C, Si, Ge, Sn, Pb), deren spektroskopische Analyse bisher nur teilweise gelungen ist, sind in letzter Zeit auf Grund der Theorie der Komplexstruktur der Spektren sehr detaillierte Aussagen gemacht worden, die eine experimentelle Nachprüfung wünschenswert erscheinen lassen. Nachdem zuerst Pauli[1]) gezeigt hatte, daß bei diesen Elementen fünf Grundterme mit den inneren Quantenzahlen 0, 1, 2, 2, 0 zu erwarten seien und nachdem weiterhin durch die Arbeiten von Goudsmit[2]), Heisenberg[3]) und Hund[4]) klargestellt war, daß diese fünf Terme als die Terme $^3P_0\,^3P_1\,^3P_2\,^1D_2\,^1S_0$ eines Singulett-Triplett-Systems aufzufassen sind, hat insbesondere F. Hund[5]) ins einzelne gehende Angaben über die zu erwartende Struktur dieser Spektren gemacht. Wir verweisen hierzu vor allem auf die Fig. 2, S. 301 der zuletzt zitierten Arbeit. Die Existenz der fünf Grundterme ist für Si, Sn und Pb sichergestellt (vgl. Hund I, S. 356), für Si konnten auch die von McLennan und Shaver sowie von Fowler gefundenen höheren Terme wenigstens teilweise in das zu erwartende Schema von Hund eingeordnet werden. Für die höheren Terme der anderen Elemente ist das bisher nicht geschehen. Zur Prüfung eignet sich besonders das Pb-Bogenspektrum, weil dieses bereits sehr weitgehend analysiert[6]) ist. Da wir uns mit diesem Spektrum bereits

[1]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.
[2]) S. Goudsmit, ebenda **32**, 794, 1925.
[3]) W. Heisenberg, ebenda **32**, 841, 1925.
[4]) F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925, im folgenden als Hund I zitiert.
[5]) F. Hund, ebenda **34**, 296, 1925, im folgenden als Hund II zitiert.
[6]) Literatur über das Pb-Bogenspektrum siehe bei H. Sponer, ebenda **32**, 19, 1925.

in einer vorhergehenden Arbeit [1]) beschäftigt hatten, haben wir diese Untersuchungen speziell von dem Gesichtspunkt fortgesetzt, das von Hund gegebene Schema zu prüfen. Besonders wichtig schien uns die Frage, ob die zweite Seriengrenze, die von dem einen von uns [2]) bereits früher vermutet wurde, und über deren Zusammenhang mit den einzelnen Termfolgen Hund (Hund II, S. 301) ganz bestimmte Aussagen macht, tatsächlich existiert. Leider ist es uns nicht gelungen, eine Termfolge zu finden, die nach der höheren Seriengrenze konvergiert, weil die stärkeren der in Frage kommenden Linien zu weit im Ultravioletten liegen, als daß wir sie mit unseren spektrographischen Hilfsmitteln erreichen könnten. Anzeichen für die Existenz dieser zweiten Seriengrenze lassen sich aber aus dem Spektrum entnehmen und die Deutung der teils schon bekannten, teils von uns neu gefundenen Terme gibt eine so gute Bestätigung des von Hund angegebenen Termschemas, daß es uns zweckmäßig erscheint, hierüber zu berichten.

Wir erwähnen zunächst noch die inzwischen über das Pb-Bogenspektrum erschienenen Arbeiten. Zumstein [3]) hat neue Absorptionsversuche im Pb-Dampf angestellt und außer den bereits von dem einen von uns [4]) gefundenen Linien, eine Reihe von neuen Linien in Absorption beobachtet [5]). Er macht weiterhin Angaben über die Einordnung bestimmter Pb-Linien, auf die wir noch weiter unten zurückkommen werden

Von besonderer Wichtigkeit für die Analyse des Pb-Spektrums ist die kürzlich erschienene Arbeit von E. Back [6]) über den Zeemaneffekt der Pb-Linien. Die von Back aus den Zeemaneffekten bestimmten inneren Quantenzahlen sind in erfreulicher Übereinstimmung mit den zuerst von H. Sponer [7]) aus den Kombinationsbeziehungen erschlossenen Zuordnungen. Außerdem macht Back auch Angaben über

---

[1]) H. Gieseler und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **34**, 374, 1925.

[2]) W. Grotrian, ebenda **18**, 176, 1923.

[3]) R. v. Zumstein, Phys. Rev. **26**, 189, 1925.

[4]) W. Grotrian, l. c.

[5]) Zumstein bemerkt, daß er die von dem einen von uns angeblich in Absorption beobachteten Linien $\lambda = 3262$ und 3240 nicht finden konnte, obwohl er wesentlich höhere Temperaturen verwandte. Zumstein vermutet, daß hier eine Verwechslung mit den Cu-Linien 3274 und 3247 vorliege. Eine Nachprüfung ergab, daß hier dem einen von uns in der Tat dieser bedauerliche Irrtum unterlaufen ist, der dadurch erklärlich wird, daß die betreffenden Cu-Linien auch in dem Pb-Emissionsspektrum, das zum Vergleich diente, vorhanden waren. Die seiner Zeit aus dem Auftreten dieser Linien in Absorption gezogenen Schlüsse sind damit natürlich hinfällig geworden.

[6]) E. Back, ZS. f. Phys. **37**, 193, 1926.

[7]) H. Sponer, l. c.



die Zuordnung der azimutalen Quantenzahlen zu Termen, deren Deutung bisher noch fraglich war. Wir wollen zeigen, daß man bei Heranziehung der Hundschen Überlegungen über die Struktur des Pb-Spektrums noch etwas weitergehendere Aufklärungen geben kann.

Um die Übersicht zu erleichtern und den Zusammenhang mit älteren Arbeiten herzustellen, geben wir zunächst in Tabelle 1 eine Zusammenstellung der bisher benutzten Bezeichnungen der wichtigsten Terme.

Tabelle 1.

Thorsen, Grotrian und Zumstein . .	p_4	p_3	p_2	p_1	—	s	x	d_1	d_2	d'_2	d_3	X_1	X_2
Sponer, Gieseler und Grotrian . .	p_0	p_1	p_2	P_2 ×	P_0 ×	s	—	d_3	d_1	d_2 ×	D	— ×	(s, d) ××
Back	p_0	p_1	p_2	p_2	p_0	s_1	s_0	d_3	d_1	d_2	d_2	d_1	d_2
Gieseler u. Grotrian (diese Arbeit) . .	$p\,^3P_0$	$p\,^3P_1$	$p\,^3P_2$	$p\,^1D_2$	$p\,^1S_0$	$s\,^3P_1$	$s\,^3P_0$	$d\,^3F_3$	$d\,^3D_1$	$d\,^3F_2$	$d\,^3D_2$	$s\,^1P_1$	$s\,^3P_2$

Die Bezeichnungen der drei ersten Horizontalreihen bedürfen kaum einer Erläuterung. Bei Thorsen, Grotrian und Zumstein sind die Zahlenindizes der Größe der Terme entsprechend angebracht, bei Sponer, Gieseler und Back bedeuten sie die inneren Quantenzahlen. Die in dieser Arbeit benutzte Bezeichnung[1]) ist eine Kombination der früheren Paschenschen Bezeichnung mit der neuen von Russell und Saunders und ist ähnlich dem von Grimm und Sommerfeld[2]) vorgeschlagenen Symbol. Der kleine Buchstabe s, d, p bezeichnet die azimutale Quantenzahl des Leuchtelektrons, der große Buchstabe gibt die l-Klassifikation nach Heisenberg. Die Symbole der vierten Zeile geben nun an, wie wir die bisher bekannten Terme des Pb-Spektrums im Sinne des Hundschen Niveauschemas zu deuten geneigt sind. Um dies im einzelnen noch deutlicher auseinanderzusetzen, bedienen wir uns außer der Tabelle 1 auch der Fig. 1, die ein Niveauschema des Pb-Spektrums darstellt, das der schematischen Figur S. 301 von Hund II vollkommen entspricht, wobei aber hier die Terme in ihren richtigen Größenverhältnissen dargestellt sind. Die obere Seriengrenze haben wir 20 000 cm^{-1} über der unteren Grenze eingetragen, was ihrer ungefähren Lage, berechnet aus der zu erwartenden Aufspaltung der beiden Grundterme $^2P_1$ und $^2P_2$ des Pb^+-Spektrums entsprechen dürfte. Oben über jeder Termfolge ist wie bei Hund das Termsymbol entsprechend der vierten Horizontalreihe der Tabelle 1 eingetragen, während unten für die wichtigsten Grundterme

[1]) Wir verdanken den Hinweis auf diese Bezeichnung Herrn F. Hund.

[2]) H. G. Grimm und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 36, 1926.

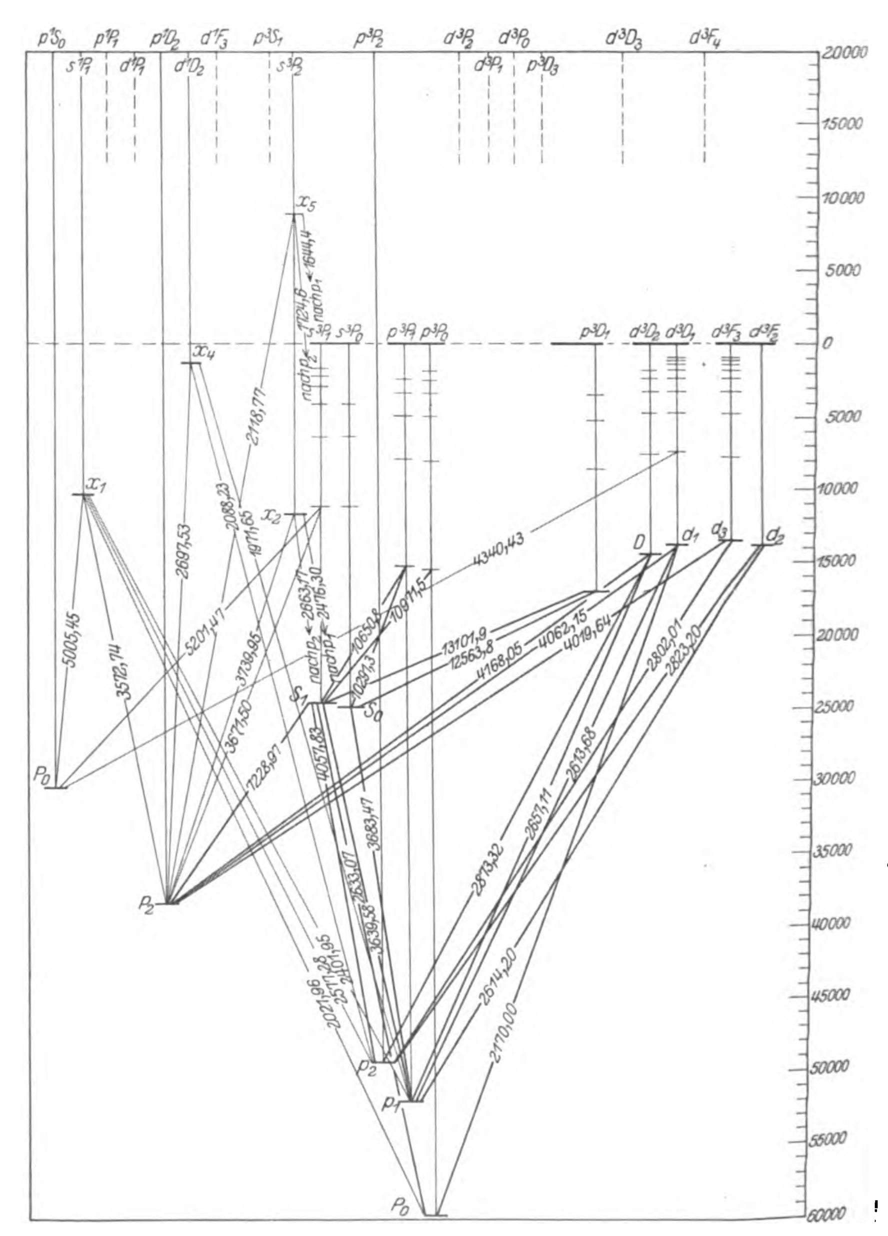


Fig. 1. Niveauschema des Pb-Bogenspektrums.

die Bezeichnungen von Sponer entsprechend der zweiten Horizontalreihe der Tabelle 1 hinzugefügt sind. In der üblichen Weise sind außerdem die stärksten Linien des Spektrums und einige zu neuen Termen führende Kombinationslinien eingezeichnet.

Über die Einordnung der fünf Grundterme in das Hundsche Schema kann kein Zweifel bestehen. Von den fünf dazu gehörigen Termfolgen sollen zwei, nämlich $p\,^3P_0$ und $p\,^3P_1$ nach der unteren Grenze konvergieren. Die höheren Terme dieser Folgen müßten sich aus den Hauptserien ergeben, deren konstante Terme die beiden s-Terme mit der Differenz $\Delta\nu = 327\,\mathrm{cm}^{-1}$ in der neuen Bezeichnung $2\,s\,^3P_1$ und $2\,s\,^3P_0$ sind. Zumstein hat schon angedeutet, daß als erste Glieder dieser Hauptserien die von Meissner[1]) gefundenen ultraroten Linien mit der Frequenzdifferenz $\Delta\nu = 327\,\mathrm{cm}^{-1}$ zu betrachten sind. Die Zumsteinsche Zuordnung ist jedoch nicht ganz richtig, denn nach Hund sind keine höheren Terme der zum Grundterm $p_3\,(p\,^3P_2)$ gehörigen Folge zu erwarten, die nach der unteren Grenze konvergieren. In der Tat lassen sich nun auch die bereits bekannten Linien mit $\Delta\nu = 327$ als Glieder der nach Hund zu erwartenden Hauptserien einordnen. Wir haben nach unseren eigenen Aufnahmen diese Serien noch weiter verfolgt und geben dieselben in den Tabellen 2 und 3 an.

Während die aus den Hauptserien I und II berechnete Termfolge $m\,p\,^3P_1$ sich nicht durch eine Rydberg- oder Ritzformel darstellen läßt,

Tabelle 2.

Hauptserien I und II $\nu = 2\,s\,^3P_1 - m\,p\,^3P_1$ und $\nu = 2\,s\,^3P_0 - m\,p\,^3P_1$.

$2\,s\,^3P_1 = 24536$, $2\,s\,^3P_0 = 24863$, $\Delta\nu = 327\,\mathrm{cm}^{-1}$.

m	I	II	$m\,p\,^3P_1$	$\sqrt{\frac{R}{m\,p\,^3P_1}}$
3	λ = 10650,8 (60) ν = 9386,4 — 327,9 —	10291,3 (100) 9714,3	15149	2,685
4	6011,76 (4) 16629,47 — 327,4 —	5895,68 (8) 16956,88	7906	3,726
5	5089,95 (4) 19641,10 — 326,6 —	5006,69 (3) 19967,72	4895	4,735
6	4718,33 (2) 21188,02 — 326,7 —	4646,68 (3) 21514,72	3348	5,725
7	4515,01 (1) 22142,17 — 326,9 —	4449,32 (2) 22469,09	2394	6,770

[1]) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. 71, 135, 1923.

wie man aus den angegebenen Werten von $\sqrt{\frac{R}{m p\, ^3P_1}}$ erkennt, läßt sich die Hauptserie III wenigstens für die höheren Glieder gut durch die Formel

$$m p\, ^3P_0 = \frac{R}{(m - 0{,}3)^2}$$

darstellen. Die hiernach berechneten Werte sind in der letzten Vertikalreihe angegeben.

Tabelle 3.

Hauptserie III $\nu = 2s\, ^3P_1 - m\, ^3P_0$

$2s\, ^3P_1 = 24536$

m	III	$mp\, ^3P_{0\,\text{beob.}}$	$mp\, ^3P_{0\,\text{ber.}}$
3	10 971,5 (30) 9 112,14	15424	15053
4	6 059,43 (10) 16 498,7	8037	8015
5	5 107,27 (5) 19 574,50	4961	4968
6	4 723,74 (3) 21 163,75	3372	3378
7	4 525,25 (2) 22 092,07	2444	2444
8	4 406,96 (1) 22 685,03	1851	1851

Die nun noch übrig bleibenden ultraroten Linien $\lambda = 13\,101{,}9$ und $\lambda = 12\,563{,}8$ mit der Differenz $\Delta\nu = 327$ sind nun unserer Ansicht nach zu deuten als die Grundglieder der Serien $\nu = 2s\, ^3P_1 - mp\, ^3D_1$ und $\nu = 2s\, ^3P_0 - mp\, ^3D_1$. Die zweiten Glieder dieser Serien sind die Linien $\lambda = 6235{,}317$ und $\lambda = 6110{,}57$. Wir glauben, von dieser Serie auch noch ein drittes Glied gefunden zu haben und geben in Tabelle 4 eine Zusammenstellung.

Tabelle 4.

Serien $\nu_{\text{I}} = 2s\, ^3P_1 - mp\, ^3D_1$ und $\nu_{\text{II}} = 2s\, ^3P_0 - mp\, ^3D_1$

m	I	II	$mp\, ^3D_1$
3	13101,9 7630,45 — 326,8 —	12563,8 7957,21	16906
4	6235,317 16033,25 — 327,3 —	6110,57 16360,57	8503
5	5162,15 19366,39 — 326,7 —	5076,5 19693,13	5170

Zu erwarten wäre nun noch eine Serie $2s\,^3P_1 - mp\,^3D_2$. Als erstes Glied käme eine der noch uneingeordneten ultraroten Linien in Frage. Es ist uns aber bisher nicht gelungen, eine Serie von Linien mit Sicherheit festzulegen, da keine Kombinationen vorkommen, die zur Prüfung dienen könnten.

Von den beiden bekannten s-Termfolgen mit den inneren Quantenzahlen 1 und 0 ist die erstere schon von Thorsen angegeben, die letztere von Sponer vermutet, von Zumstein genauer angegeben und von Back bestätigt worden. Diese beiden Folgen sind, wie schon aus der Besprechung der Hauptserien hervorging, als $ms\,^3P_1$ und $ms\,^3P_0$ im Sinne von Hund aufzufassen. Die letztere Folge wird berechnet aus der Serie $\nu = 2p\,^3P_1 - ms\,^3P_0$. Wir geben diese Serien nochmals in Tabelle 5.

Diese Serie läßt sich durch eine Ritzsche Formel

$$ms = \frac{R}{[m + s + \sigma\,(ms)]^2}$$

mit einiger Genauigkeit darstellen, die Konstanten der Formel sind $s = +0{,}17931$ und $\sigma = -3{,}25 \cdot 10^{-6}$. Die nach dieser Formel berechneten Termwerte sind in der vierten Spalte der Tabelle 5 angegeben. Hinsichtlich des Gliedes $m = 5$ der Serie weichen wir von Zumstein ab, der statt $\lambda = 2087{,}37$ die Linie $\lambda = 2088{,}2$ nehmen will. Diese Linie ist unserer Ansicht nach anders zu deuten, worauf wir gleich zurückkommen werden.

Wenn man die Termwerte der beiden nun bekannten s-Folgen vergleicht, so sieht man, daß stets $ms\,^3P_0 > ms\,^3P_1$ ist, mit Ausnahme des Gliedes $m = 3$, wo es umgekehrt ist. Die Anomalität liegt, wie man aus den Berechnungen der Termformeln[1]) erkennt, bei dem Term $3s\,^3P_1$,

Tabelle 5.

Scharfe Nebenserie $\nu = 2p\,^3P_1 - ms\,^3P_0$

$2p\,^3P_1 = 52\,004\ \mathrm{cm}^{-1}$.

m	λ und ν	$ms\,^3P_0$ beob.	$ms\,^3P_0$ ber.
2	3 683,471 27 140,70	24863	24977
3	2 443,840 40 907,82	11096	11107
4	2 189,61 45 656,4	6348	6345
5	2 087,37 47 891,9	4112	4112

[1]) H. Gieseler und Grotrian, l. c., S. 381, Tabelle 2.

der wesentlich größer ist, als man aus der für die höheren Glieder der Folge sehr gut geltenden Rydbergformel berechnet. Auch der Term $2s\,^3P_1$ weicht sehr stark von der Formel ab, während für die entsprechenden Glieder $m = 2$ und 3 der Folge $ms\,^3P_0$ die Abweichungen, wie Tabelle 5 zeigt, nicht übermäßig groß sind.

Für die bisher bekannten d-Terme ist die von uns vorgeschlagene Einordnung in das Hundsche Schema aus Tabelle 1 und Fig. 1 ersichtlich. Es kann kaum ein Zweifel bestehen, daß die Termfolgen md_1 und md_3 (Sponersche Bezeichnung) als $md\,^3D_1$ und $md\,^3F_3$ aufzufassen sind. Logischerweise wird man auch die gut bekannte Folge mD (Sponersche Bezeichnung) als $md\,^3D_2$ deuten. Es bleibt dann noch der durch die Linien $\lambda = 2823{,}199$ und $\lambda = 2614{,}200$ bestimmte Term $3\,d_2$ (Sponersche Bezeichnung), zu dem keine höheren Terme bekannt sind. Dieser Term ist dann wohl als $3\,d\,^3F_2$ aufzufassen. Damit sind also die vier Triplett-d-Terme, die nach Hund zur unteren Grenze gehören, tatsächlich auch vorhanden. Back möchte nun auch die beiden X_1 und X_2 bezeichneten Terme als d-Terme auffassen. Wir sind hier, wie schon bei Back[1]) angegeben, etwas anderer Ansicht. Da nur noch d-Terme in Frage kommen, die nach der höheren Grenze gehen, so möchten wir meinen, daß solche Terme wesentlich höher liegen müßten. Als tiefste der nach der höheren Grenze gehenden Terme kommen nach Hund die Terme $2s\,^1P_1$ und $2s\,^3P_2$ in Frage und wir möchten diese mit den Termen X_1 und X_2 identifizieren, was auch mit der Zuordnung der inneren Quantenzahlen im Einklang ist. Die g-Werte dieser Terme scheinen uns, wie schon Back in der zitierten Anmerkung mitteilt, mit dieser Auffassung durchaus vereinbar zu sein.

Es bleiben nun schließlich noch einige neue nicht ganz sichere Terme, die durch Kombinationsbeziehungen festgelegt werden. Folgende drei Linien haben als Frequenzdifferenzen die Abstände der Terme $2p\,^1D_2$, $2p\,^1P_2$ und $2p\,^3P_1$.

λ	ν	$\Delta\nu$ der Linien	$\Delta\nu$ der Terme
2697,53 2088,44 1971,65	37 057,5 47 867,5 50 702,5	10 810 2 835	10 808 2 831

Falls man die Übereinstimmung der $\Delta\nu$ der Linien mit den $\Delta\nu$ der Terme als reell anerkennt, bestimmen diese Linien einen Term

[1]) E. Back, l. c., S. 205, Anm. 1.

$X_4 = 1305\,\mathrm{cm}^{-1}$, dem die innere Quantenzahl 2 zuzuordnen wäre. Seine Einordnung in das Hundsche Schema gelingt nicht eindeutig. Jedenfalls dürfte es sich um den Grundterm einer nach der höheren Grenze konvergierenden Folge handeln. Als solche kommen in Frage $3\,d\,{}^1D_2$ und $3\,d\,{}^3P_2$. Zwischen diesen beiden läßt sich nicht entscheiden. In Fig. 1 haben wir X_4 als $3\,d\,{}^1D_2$ eingezeichnet.

Schließlich bestimmen folgende Linien noch einen Term X_5.

λ	ν	$\Delta\nu$
2118,77	47 182,3	
1724,6	57 984	10 802
1644,4	60 812	2 828

Wenn diese Kombinationen zwischen schwachen Linien reell sind, bestimmen sie einen Term $X_5 = -8820\,\mathrm{cm}^{-1}$, dem die innere Quantenzahl 2 zuzuordnen wäre. Seiner Lage entsprechend würde man ihn für $3\,s\,{}^3P_2$ des Hundschen Schemas halten und als solchen haben wir ihn in Fig. 1 eingetragen. Diese Zuordnung ist aber nicht eindeutig. Es könnte sich auch um $3\,d\,{}^3P_2$ handeln.

Wir haben noch einige weitere Kombinationen gefunden, die hochliegenden Termen entsprechen würden. Dieselben sind aber zu unsicher, als daß wir sie mitteilen könnten. Jedenfalls kann man sagen, daß die bisher gefundenen Terme sich zwanglos in das Hundsche Schema einordnen lassen und dasselbe bestätigen, wenn auch in wesentlichen Punkten eine Ergänzung des experimentellen Materials erwünscht wäre.

Wir möchten nun noch eingehen auf die Deutung einer Gruppe von Linien, die zwischen den beiden starken Bleilinien $\lambda = 2663$ und 2628 liegen. Wir haben diese Linien bereits bei Benutzung der Versuchsanordnung beobachtet, die in unserer vorhergehenden Mitteilung [1]) beschrieben ist; die Wellenlängen der Linien sind, wenn auch nicht mit großer Genauigkeit gemessen, in Tabelle 8 dieser Arbeit angegeben. Die Linien sind auf den Aufnahmen mit dem langen Geisslerrohr sehr scharf. Das Aussehen dieser Liniengruppe, insbesondere der Intensitätsabfall der Linien nach kurzen Wellen ließ vermuten, daß es sich hier wenigstens bei einem Teile der Linien um eine Fortsetzung der Thorsenschen diffusen Nebenserien $\nu = 2\,P_2 - m\,d_1$ und $\nu = 2\,P_3 - m\,d_3$ [Bezeichnung nach Sponer wie in unserer vorhergehenden Arbeit] [1]) handelt. In der Tat ließen sich die Wellenlängen einer Reihe von Linien mit einiger Genauigkeit berechnen als die Glieder $m = 12$ bis $m = 17$ dieser

[1]) H. Gieseler und W. Grotrian, l. c.

Serien. Aber einerseits ergab diese Berechnung für einzelne Linien Abweichungen, die größer waren, als den möglichen Beobachtungsfehlern entspricht, andererseits ließ sich ein Teil der beobachteten Linien nicht so deuten. Zur Erklärung des letzteren Umstandes lag es nahe, anzunehmen, daß diese Linien vielleicht gar nicht dem Bogen-, sondern dem Funkenspektrum zugehören. Um dies zu entscheiden, wurden Aufnahmen mit einer Hohlkathode gemacht in einer Anordnung, die der von H. Schüler[1]) angegebenen im Prinzip nachgebildet ist. Eine solche Anordnung gestattet ja, wie Schüler ausführlich gezeigt hat, eine deutliche Unterscheidung zwischen Bogen- und Funkenlinien. Fig. 2 zeigt die von uns

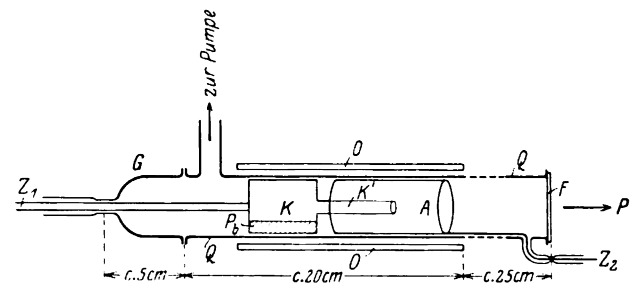


Fig. 2. Entladungsrohr mit Hohlkathode.

benutzte Röhre. Dieselbe besteht im wesentlichen aus einem undurchsichtigen Quarzrohr Q von etwa 40 bis 50 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser mit aufgebogenen Enden. Am linken Ende wird ein Glasansatz G angekittet, durch den die Zuführung Z_1 zur Kathode führt. Diese besteht aus einem eisernen Hohlzylinder K, der als Vorratsraum für das Metall Pb dient und ein Ansatzröhrchen K' aus dünnem Eisenblech trägt, in dem das Leuchtphänomen durch das Quarzfenster F in Richtung P beobachtet wird. Als Anode dient ein Eisenzylinder A, der in das Quarzrohr gerade hineinpaßt und zu dem ein dünner Draht Z_2 als Zuleitung führt. Über das Quarzrohr ist ein Ofen O geschoben, der den Teil des Rohres, an dem die Elektroden sitzen, erhitzt, so daß das Pb aus dem Röhrchen K' herausverdampft und sich dann an kälteren Teilen des Rohres Q wieder niederschlägt. Betrieben wurde die Röhre mit einer Hochspannungsbatterie von 2000 Volt. Die Stromstärke betrug 70 bis 100 mA. Zur Aufnahme der Spektren diente ein Quarzspektrograph von Hilger, Type E_3[2]).

[1]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **35**, 323, 1926.

[2]) Dieser Spektrograph wurde uns in liebenswürdiger Weise von Fräulein Prof. L. Meitner und Herrn Prof. O. Hahn leihweise überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen möchten.

Auf den so gewonnenen Aufnahmen zeigen nun in dem Leuchten, das aus dem Innern der Hohlkathode stammt, die Linien, von denen wir schon vermuteten, daß sie eine Fortsetzung der Thorsenschen Serien bilden, folgendes Aussehen. Sie sind stark diffus, und zwar erstreckt sich diese diffuse Verbreiterung unsymmetrisch zur Lage der scharfen Linien nach der kurzwelligen Seite. Mit wachsender Laufzahl der Serie rücken diese diffusen Linien immer näher aneinander und bilden schließlich von etwa $\lambda = 2628$ an, also noch vor der Seriengrenze, die bei $\lambda = 2606$ Å.-E. liegt, ein kontinuierliches Spektrum, daß sich bis etwa $\lambda = 2500$ Å.-E. ins Ultraviolette erstreckt und bei etwa $\lambda = 2540$ Å.E. ein nicht sehr stark ausgeprägtes, aber doch deutlich erkennbares Maximum hat. Dies Verhalten der Linien ist unseres Erachtens nun völlig analog zu dem Verhalten der höheren Serienlinien des He, wie es neuerdings von Paschen[1]) beobachtet und eingehend diskutiert worden ist. Wenn im einzelnen vielleicht auch Unterschiede gegenüber den Beobachtungen von Paschen bestehen bleiben — wir konnten z. B. auch bei kleinen Drucken keine Starkeffekte beobachten —, so ist doch durch dies Verhalten der Linien sichergestellt, daß es sich um eine Fortsetzung der Thorsenschen Serien handelt, zumal da wir auch von der analogen, zur Grenze $2p_2$ (Sponersche Bezeichnung) auslaufenden Serie $\nu = 2p_2 - md_1$ einige entsprechende höhere Glieder beobachten konnten, die auch in der Hohlkathode diffusen Charakter haben. Außerdem zeigte sich, daß die Linien der Gruppe zwischen 2663 und 2628, die nicht zu den Serien gehören können, entweder als Bogenlinien keine diffuse Verbreiterung zeigten oder sich wie Funkenlinien verhielten. [Das gleiche gilt von den beiden Linien $\lambda = 3381{,}02$, $\nu = 2P_0 - 12d_1$ und $\lambda = 3367{,}59$, $\nu = 2P_0 - 13d_1$, die wir in unserer vorhergehenden Arbeit in Tabelle 7 angeführt haben. Die beiden Linien gehören also nicht zu dieser Serie. Außerdem ist die Linie $\lambda = 3398{,}89$ ($m = 11$) dieser Serie durch $\lambda = 3399{,}18$, Intensität 0, $\nu = 29410{,}44$ zu ersetzen, woraus sich für $10d_1$ der Wert 945 cm^{-1} ergibt. Höhere Glieder dieser Serie haben wir auf unseren Platten nicht feststellen können.] Die Schätzung der Intensitäten und die genaue Messung der Wellenlängen der neuen Glieder der Serien $\nu = 2P_2 - md_1$ und $\nu = 2P_2 - md_3$ ergibt nun für diese in zweifacher Weise ein anomales Verhalten. Die Intensitäten der Linien nehmen von $m = 3$ bis $m = 11$ in der Weise ab, wie wir es in unserer vorhergehenden Mitteilung S. 383 beschrieben haben. Bei $m = 11$ ist nur noch eine Linie $\lambda = 2671{,}49$, $\nu = 2p_2 - 11d_1$ zu beobachten (die

[1]) F. Paschen, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. Nr. 16, S. 135, 1926.

von uns in der vorhergehenden Mitteilung mit ? angegebene Linie 2672.38 ist nicht reell), und zwar ist diese so schwach, daß man für die nächsten Glieder verschwindend kleine Intensität erwarten würde. Statt dessen sind aber nun die Linien $m = 12$ der beiden Serien $\nu = 2p_2 - md_1$ und $2p_2 - md_3$ in ganz merklicher Intensität vorhanden, die Linien $m = 13$ und 14 sind noch wesentlich stärker, von da ab fällt die Intensität dann allmählich wieder ab und ist bei $m = 17$ auf den Aufnahmen mit Geisslerrohr wieder verschwindend klein geworden, während sie auf den Aufnahmen mit Hohlkathode in das kontinuierliche Spektrum übergeht. Wir haben hier also sozusagen ein erneutes Aufflackern der Serie, nachdem sie schon einmal fast verschwunden war. Parallel mit dieser Intensitätsanomalie geht nun auch ein anomales Verhalten der höheren Termwerte. Wir geben in den folgenden Tabellen für die vollständigen Thorsenschen Nebenserien nochmals die Wellenlängen und geschätzten Intensitäten der Linien, die Termwerte und die daraus berechneten Quantendefekte d.

Tabelle 6. Serie $\nu = 2P_2 - md_1$.

m	λ	md_1	d_1
3	4062,149 (12)	13 754	— 0,175
4	3220,544 (9)	7 323	— 0,129
5	2966,50 (6)	4 666	— 0,150
6	2844,52 (4)	3 219	— 0,161
7	2776,01 (3)	2 353	— 0,171
8	2733,54 (2)	1 793	— 0,177
9	2705,41 (2)	1 412	— 0,184
10	2685,74 (1)	1 142	— 0,197
11	2671,49 (0)	944	— 0,218
12	2660,84 (2)	794	— 0,244
13	2651,09 (3)	655	— 0,056
14	2645,34 (3)	574	— 0,173
15	2640,37 (2)	503	— 0,230
16	2636,12 (1)	442	— 0,243
17	2632,57 (0)	391	— 0,247

Eine Bestätigung für die Richtigkeit der Terme $m = 12$ bis 15 geben die entsprechenden Linien der Serie $\nu = 2p_2 - md_1$.

m	λ	md_1
12	2066,39	795
13	2060,47	655
14	2056,98	574
15	2054,03	504

Das anomale Verhalten der Terme geht nun am besten hervor aus der Fig. 3, in der als Abszissen die Laufzahlen m der Serien und als

Ordinaten die Quantendefekte d der drei Termfolgen aufgetragen sind. Außerdem ist an jedem Kurvenpunkt die Intensität der Linie, aus der der betreffende Term berechnet ist, in Klammern hinzugefügt. Für $m = 3$ zeigen die Kurven zunächst die merkwürdige Verlagerung der Terme, die zuerst von Sponer aus den Kombinationsbeziehungen abgeleitet

Tabelle 7. $\nu = 2P_2 - md_2$

m	λ	md_2	d_2
3	4168,045 (10)	14 380	— 0,237
4	3240,195 (4)	7 512	— 0,177
5	2973,00 (3)	4 739,5	— 0,187
6	2847,78 (2)	3 261	— 0,199
7	2778,05 (1)	2 379	— 0,208
8	2734,85 (1/2)	1 811	— 0,216
9	2706,42 (0)	1 427	— 0,231

Tabelle 8. $\nu = 2P_2 - md_3$.

m	λ	md_3	d_3
3	4019,644 (10)	13 494,5	— 0,148
4	3262,353 (7)	7 721	— 0,230
5	2980,162 (5)	4 820	— 0,228
6	2850,75 (4)	3 297	— 0,231
7	2779,58 (4)	2 399	— 0,237
8	2736,02 (3)	1 826	— 0,248
9	2707,63 (4)	1 442	— 0,276
10	2686,68 (2)	1 155	— 0,253
11	[2671,49 (0)]	944	— 0,218
12	2658,92 (1)	767	— 0,039
13	—	—	—
14	2644,71 (1)	565	— 0,063

wurde und in den Zeemaneffektmessungen von Back ihre Bestätigung fand. Die zweite Anomalität besteht nun darin, daß für die Folgen md_1 und md_3 (md_2 läßt sich nicht weit genug verfolgen) die Quantendefekte d_1 und d_3 für $m = 12$ bzw. $m = 10$ ein Maximum erreichen und dann schroff abfallen. Während sich für d_1 der darauf folgende Anstieg bei $m = 14$ bis 17 wohl sicher nachweisen läßt, fehlt für die Folge md_3 die entsprechende Linie für $m = 13$. Wenn man die Linie $\lambda = 2644{,}71$, was ihrem Aussehen entsprechen würde, als das richtige Glied $m = 14$ dieser Serie ansieht, könnte man vermuten, daß der Verlauf für d_3 so ist, wie es die gestrichelten Linien andeuten. Man müßte dann für $m = 13$ womöglich einen positiven Quantendefekt d_3 erwarten. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß eine dementsprechend zu erwartende Linie von der Funkenlinie 2649 verdeckt wird.

Wenn wir schließlich noch kurz auf die theoretische Deutung der vorstehend beschriebenen Anomalien eingehen, so erinnern die Kurven der Fig. 3 am ehesten an den in Sommerfelds Buche[1]) wiedergegebenen Verlauf der Quantendefekte der Bergmannterme von Ba I. Dann wird man geneigt sein, für die hier beobachteten Anomalien die

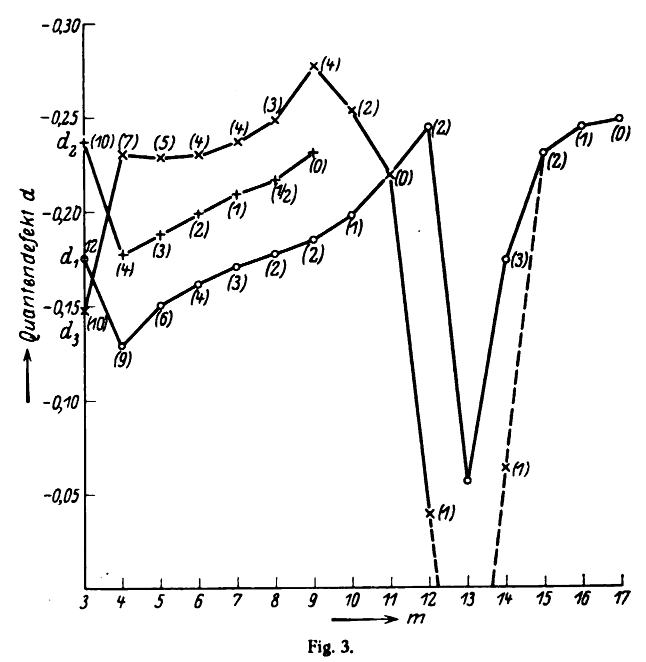


Fig. 3.

Theorie heranzuziehen, die Schrödinger[2]) zur Erklärung der anomalen Ba I- und Al II-Terme aufgestellt hat, nämlich ein Resonanzphänomen zwischen der Sprungfrequenz des äußeren Elektrons an der Stelle der anomalen Termwerte und einer Frequenz des Rumpfes. Man könnte vermuten, daß die Funkenlinie 2649 diese Frequenz des Rumpfes darstellt. Sicheres läßt sich hierüber aber bisher nicht aussagen, da eine Serienordnung des Pb^+-Spektrums zur Zeit noch nicht vorliegt.

Die Durchführung der vorstehenden Untersuchung wurde ermöglicht durch Geldmittel, die der Elektrophysik-Ausschuß bewilligt hat. Wir möchten hierfür auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, Juli 1926.

---

[1]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 691.

[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **77**, 43, 1925.

(Mitteilungen aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Das ultrarote Absorptionsspektrum von Didym in Gläsern und Lösungen.

Von **P. Lueg** in Bonn.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1926.)

Es wurde die Absorption von Didym in Gläsern bei verschiedenartiger Zusammensetzung des Grundglases und von Lösungen von Didym-, Neodym- und Praseodymchlorid in dem Wellenbereich von 0,7 bis 2 μ gemessen. Die dem Didym in Gläsern zukommenden Banden wurden in den flüssigen Lösungen wiedergefunden und aufgelöst, sowie die von Praseodym und Neodym herrührenden Banden ermittelt.

Nachdem Weidert[1]) das sichtbare Spektrum einiger seltener Erden in Gläsern und Lösungen untersucht hatte, erschien es wünschenswert, auch das ultrarote Spektrum derselben Gläser sowie die Lösungen der seltenen Erden zu untersuchen. Als Apparatur (es wurde die von Dreisch[2]) schon beschriebene Anordnung benutzt) wurde ein mit Wanschaffeschem Teilkreis ausgestattetes Spiegelspektrometer[3]) verwendet. Das Prisma war ein Flußspatprisma mit einem Brechungswinkel von $60^0\,0'\,17''$. Die Basisdicke betrug 5,5 cm. Als Lichtquelle wurde ein Nernststift für 105 Volt Gleichstrom und 1 Amp. verwendet, der mit 0,96 Amp. betrieben wurde. Zur Erhaltung der Konstanz desselben wurden zwei Eisendrahtglühwiderstände vorgeschaltet. Das Amperemeter gestattete ein genaues Ablesen der Stromstärke auf $^1/_{100}$ Amp. Die Strahlungsmessung erfolgte mit Hilfe eines punktförmigen Thermoelements[4]). Dasselbe war mit einem Panzergalvanometer nach Paschen[5]) verbunden. Zur Erhaltung der Ruhelage befand es sich in der bekannten Juliusaufhängung. Die Empfindlichkeit betrug bei 2,7 m Skalenabstand etwa $1,7 \cdot 10^{-10}$ bei einer Schwingungsdauer von 17 Sekunden. Gegen magnetische Störungen war es durch einen Zusatzpanzer von Dynamoblech geschützt. Die Breite des Kollimatorspaltes und des Spaltes vor dem Thermoelement betrug 0,1 mm = 1 Bogenminute. Der Abstand der Meßpunkte betrug eine Minute. Für jeden Punkt wurden mehrere

[1]) F. Weidert, ZS. f. wiss. Photogr. **21**, 254, 1922.
[2]) Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **30**, 200, 1924.
[3]) Das Spiegelspektrometer wurde in liebenswürdiger Weise aus dem Privatbesitz von Herrn Prof. Pflüger zur Verfügung gestellt.
[4]) W. Voege, Phys. ZS. **22**, 119, 1921.
[5]) F. Paschen, ebenda **14**, 521, 1913.



Ablesungen gemacht. Außerdem wurde jede wichtigere Kurve mehrmals und bei schmalen Maxima in Abständen von halben Minuten gemessen. Die Wellenlängenbestimmung erfolgte durch Berechnung auf Grund der Paschenschen Feststellungen über die Dispersion des Flußspats[1]). Der Spalt wurde okular auf die gelbe Heliumlinie justiert. Die ultraroten Wellenlängen wurden mit den bekannten Wellenlängen der Alkohol-[2]) und Wasserbanden[3]) nachgeprüft.

Gläser. Die zu den Versuchen dienenden Gläser waren dieselben, die Weidert zu seiner Untersuchung im Sichtbaren verwandte mit Ausnahme des Glases *L* 1035. Die Konzentrationen in Gewichtsprozenten betrugen in den Glasschmelzen etwa 0,55 Proz. Nd_2O_3, 0,31 Proz. Pr_2O_3 und 0,17 Proz. Sm_2O_3. Nähere Angaben über die Zusammensetzung sowie über die Nummern der Gläser befinden sich in der nachstehenden Tabelle 1, die ich aus der Weidertschen Arbeit übernommen habe. Über nähere Einzelheiten vgl. die Weidertsche Arbeit[4]). Die Tabelle enthält abgerundet die Zusammensetzung der Gläser, und zwar umgerechnet auf die Anzahl der Moleküle, die von den einzelnen Komponenten auf ein Molekül Nd_2O_3 entfallen.

Tabelle 1.

	SiO_2	B_2O_3	As_2O_5	PbO	As_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	La_2O_3	Ce_2O_3	Nd_2O_3	Pr_2O_3	Sm_2O_3
V 60	640	30	0,8	—	—	125	120	—	1,8	0,9	1,0	0,6	0,3
V 79	760	—	1,3	—	—	30	120	—	1,8	0,9	1,0	0,6	0,3
V 80	660	90	1,3	—	—	30	120	—	1,8	0,9	1,0	0,6	0,3
V 82	560	—	1,3	80	—		80	—	1,8	0,9	1,0	0,6	0,3
V 83	700	130	1,3	—	15		—	100	1,8	0,9	1,0	0,6	0,3
V 84	450	90	1,3	80	—		80	—	1,8	0,9	1,0	0,6	0,3
V 87	400	—	1,3	140	—		45	—	1,8	0,9	1,0	0,6	0,3
V 100	390	260	1,3	—	—		—	100	1,8	0,9	1,0	0,6	0,3

Die Dicke der Gläser war so bemessen, daß bei jedem Glase gleich viele Didymmoleküle im Lichtwege waren. Als Einheit wurde ein Glas von der Dichte 2,5 angenommen und die Schichtdicke entsprechend umgekehrt proportional der Dichte gewählt. Die geringen Abweichungen zwischen den tatsächlichen und errechneten Glasdicken war so gering, daß eine Korrektur sich als unnötig erwies.

Bei der Untersuchung der Gläser ergaben sich nahe am Sichtbaren sehr starke Banden und eine schwächere Bande nahe bei 1,5 μ. Nach

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **4**, 302, 1901 und **41**, 760, 1913.
[2]) L. Puccianti, Phys. ZS. **1**, 494, 1900.
[3]) Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **30**. 200, 1924 (dort auch ältere Werte).
[4]) a. a. O. S. 257.

2μ nahm die Absorption sehr stark zu. Da nach Untersuchungen von Dreisch[1]) farblose optische Gläser bis 2μ so gut wie gar nicht absorbieren, kann man die gefundenen Banden unbedenklich dem Didym zuschreiben. Auch das Cer hat in diesem Bereich keine nennenswerte Absorption, wie durch Untersuchung eines Cerglases von 4,12 mm Schichtdicke und 7,8 Proz. Cergehalt gefunden wurde. Als Maßstab für die Intensität der Absorption wurden Koeffizienten (s. w. u.) gewählt, weil dadurch einmal ein quantitativer Vergleich mit den Lösungen ermöglicht

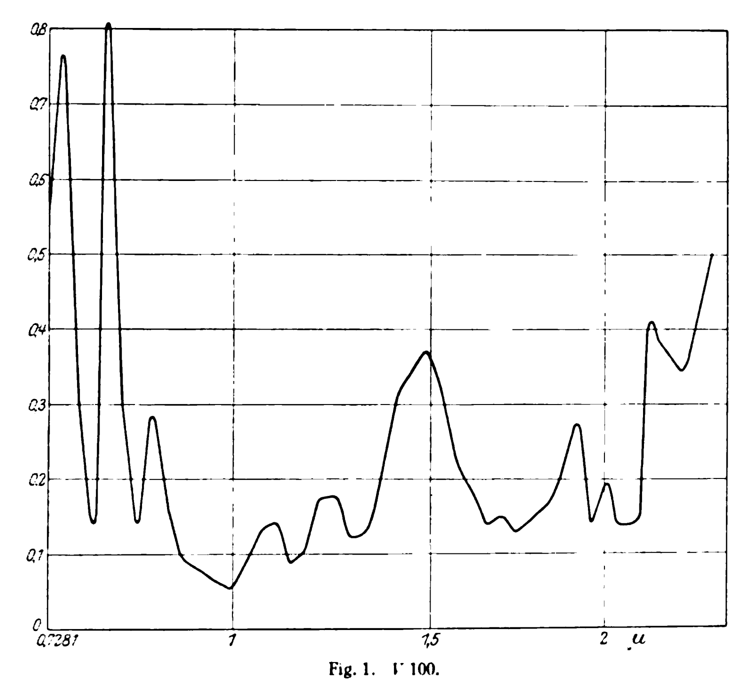


Fig. 1. V 100.

wurde, und man außerdem ein besseres Bild von der relativen Stärke der Banden erhielt als bei der Prozentdarstellung, bei der sich die starken Banden im oberen Teil der Figur zusammendrängen.

Im folgenden seien zunächst die Absorptionskurven der untersuchten Gläser angeführt und der Einfluß der Zusammensetzung des Grundglases auf die Absorption erörtert. Die Abszissen geben die Wellenlängen an. Die Ordinaten sind durch dekadische Absorptionskoeffizienten ausgedrückt nach der Gleichung $J = J_0 . 10^{-k.c.d}$, wobei die benutzte Schichtdicke und die benutzte Konzentration als Einheit angenommen wurden.

---

[1]) Th. Dreisch, wird demnächst veröffentlicht.

J_0 bezeichnet die eindringende, J die durchgelassene Strahlung und k den molaren Absorptionskoeffizienten. Die Figuren 1 bis 8 stellen die Glaskurven dar.

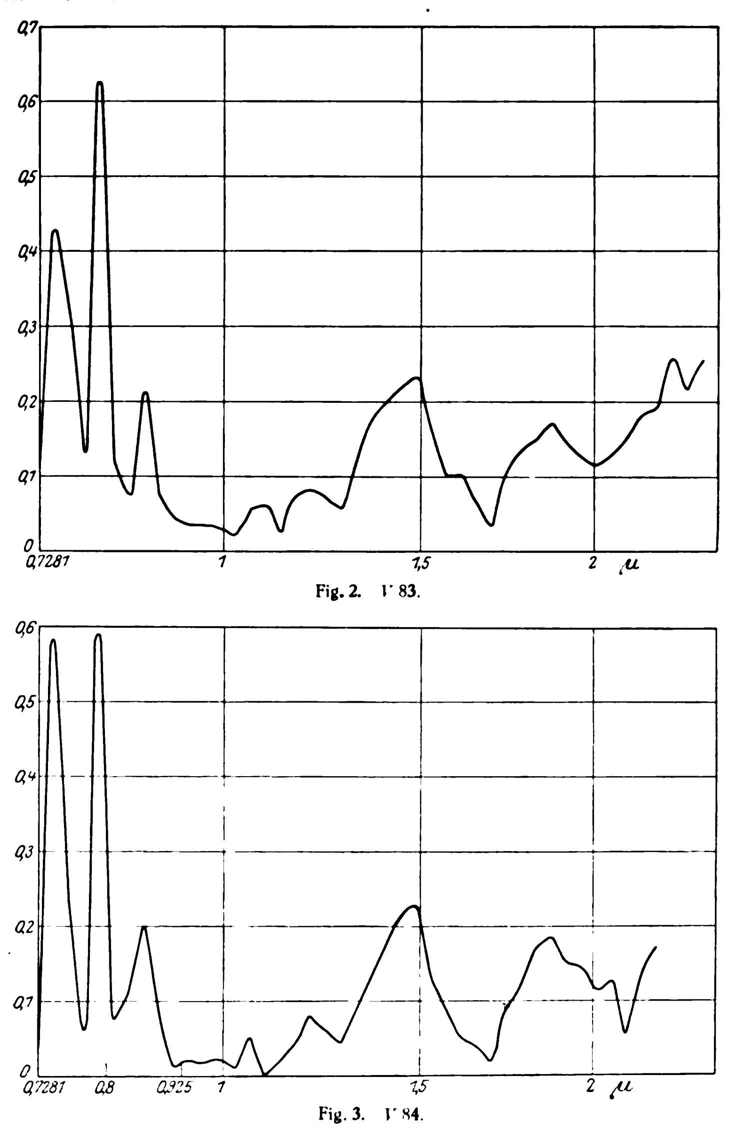


Fig. 2. V 83.

Fig. 3. V 84.

Es ist wohl zunächst wichtig, darauf hinzuweisen, daß die Reihenfolge der Intensitäten der Bande nahe bei 1,5 μ genau mit der Reihenfolge der Intensitäten bei der Bande bei 0,7920 μ übereinstimmt. Für das

hier untersuchte Spektralgebiet hat sich ergeben, daß Borsäure auf die Stärke der Banden günstig einwirkt.

Weidert hat im Sichbaren gefunden, daß die kalkhaltigen Gläser *V* 60, *V* 79 und *V* 80 ihrem Verhalten nach eine Gruppe bilden. Dies bestätigt sich im Ultraroten deutlich bei den Banden bei 0,79 und 1,45 μ, und zwar wirkt der Kalkgehalt ungünstig auf die Intensität der Banden

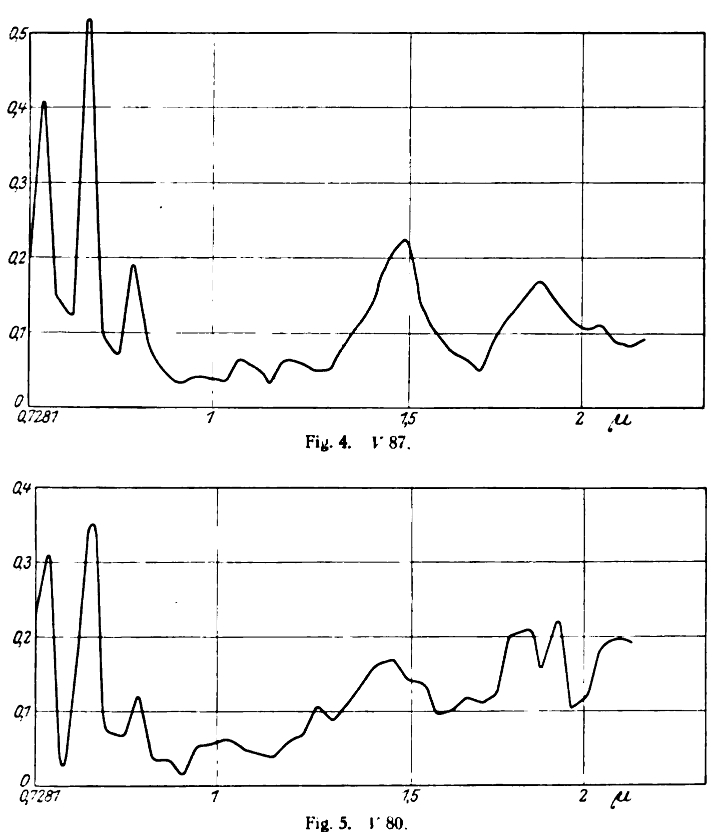


Fig. 4. *V* 87.

Fig. 5. *V* 80.

ein. Vergleicht man die Banden der Gläser *V* 80 und *V* 84, die dieselbe Menge Borsäure enthalten, so findet man, daß *V* 80 gegen *V* 84 an Intensität der Absorption verloren hat, da der Kalkgehalt des Glases *V* 80 ein Zurücktreten gegen *V* 84, das keinen Kalk enthält, bewirken muß. — Das reine Bleikaliglas *V* 82, das im Sichtbaren die schärfsten Banden gibt, hat hier die schwächsten Banden. Ein ähnliches Verhalten zeigen im Ultraroten die reinen Bleikaligläser; denn während Weidert beim Übergang von *V* 82 auf *V* 87 (zunehmender Bleigehalt und abnehmender

Kaligehalt) ein Unschärferwerden der Banden feststellt, tritt im Ultraroten keine Änderung der Schärfe, sondern nur eine erhebliche Zunahme der Intensität ein, so daß *V* 87 auch hier den Charakter der borsäure-

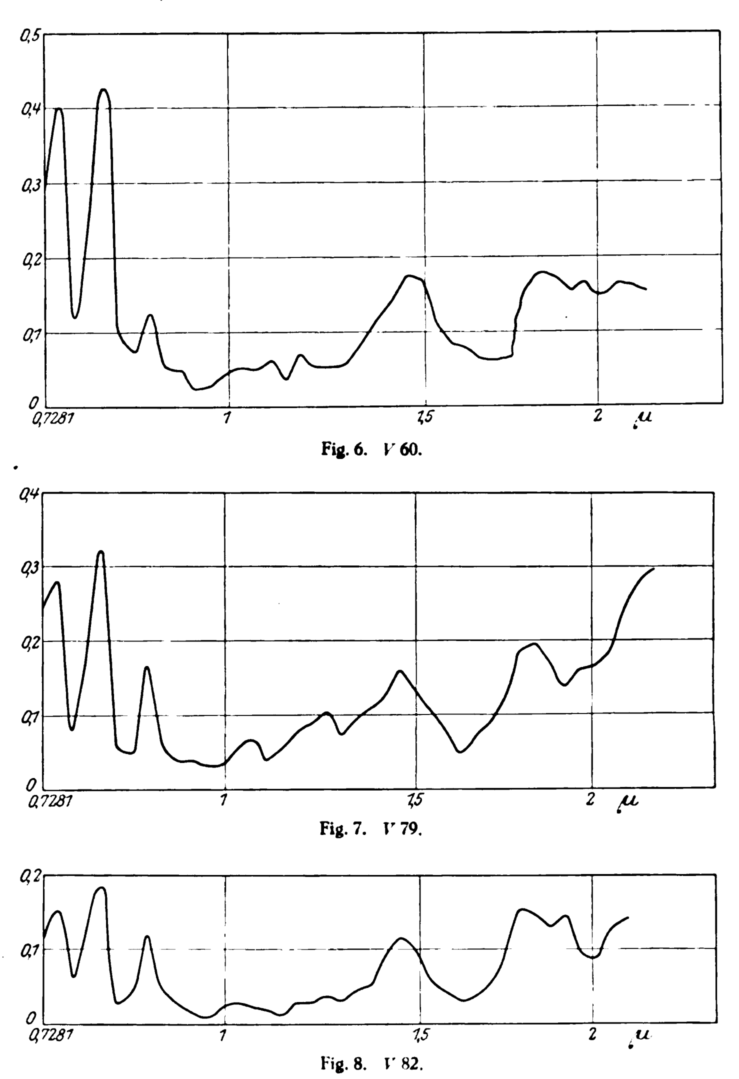


Fig. 6. *V* 60.

Fig. 7. *V* 79.

Fig. 8. *V* 82.

und natronhaltigen Gläser angenommen hat. Es muß also das Maximum von *V* 87 im Ultraroten stark sein und bei den Maxima der borsäurehaltigen Gläser liegen, was bei Betrachtung der Maxima von *V* 100, *V* 83, *V* 84 und *V* 87 sich auch zeigt. — *V* 80, das zwar ein stark bor-

säurehaltiges Glas ist, darf jedoch sein Maximum nicht bei dieser Gruppe liegen haben, da ja der Kalkgehalt hier ungünstig einwirkt, wie oben an *V* 80 und *V* 84 besprochen. Die Gläser *V* 60, *V* 79, *V* 80 und *V* 82 zeigen bei der 1,5 μ-Bande eine geringe Verschiebung nach der kurzwelligen Seite hin, während Weidert für dieselben Gläser im Sichtbaren eine Verschiebung nach der langwelligen Seite fand. Da, wie weiter unten gezeigt wird, Neodym und Praseodym bei 1,5 μ ähnlich liegende, aber verschieden geformte Banden haben, würde sich diese Verschiebung durch eine Intensitätszunahme der Praseodymbande erklären lassen. Betrachtet man die Aufnahmen der Weidertschen Arbeit, so kommt man zu dem Ergebnis, daß sich auch im Sichtbaren diese Verschiebungen aus einer Verstärkung der Praseodymbande erklären lassen. — Weidert hat im Sichtbaren gefunden, daß der Kalkgehalt die Unschärfen der Banden begünstigt. Dies hat sich auch bei der Bande bei 1,4508 μ bestätigt, indem die Banden der Kalkgläser einen langsamen Anstieg zeigen. — Bei den borsäurehaltigen Gläsern hat Weidert im Sichtbaren auch ein Unschärferwerden der Banden festgestellt. Im Ultraroten dagegen zeigen diese Gläser keinen allmählichen Anstieg, sondern eine erhebliche Erhöhung der Intensität.

Nähere Angaben über den Einfluß des Grundglases lassen sich mit Rücksicht auf die große Anzahl der Variablen im Verhältnis zu der relativ geringen Anzahl der Gläser schwerlich machen.

Weiter wurden Lösungen der seltenen Erden untersucht, und zwar wurde ein Trog mit Lösungsmitteln und ein Trog mit Lösung bei jedem Meßpunkt abwechselnd vor den Spalt gebracht.

Die für die Lösungen benutzten Absorptionströge hatten eine lichte Weite von 2,4 mm. Die Oxyde wurden mir von Herrn Prof. Jantsch vom hiesigen chemischen Institut zur Verfügung gestellt. Die Chloride der seltenen Erden stellte ich durch mehrmaliges Zugießen und Abdampfen von Salzsäure im Wasserbade her. Bei der Untersuchung der Lösung stellten sich gewisse Schwierigkeiten ein, da wässerige Lösungen sich als zu undurchlässig erwiesen.

Dasselbe haben frühere Beobachter auch festgestellt. Coblentz[1]) kam als erster bis 1,3 μ. Er fand Banden von Didymnitrat bei 0,76 μ[2]) und Neodymchloridbanden bei 0,78 μ und 0,98 μ. Doch hat Coblentz nicht gegen das Lösungsmittel gemessen, sondern gegen Luft, so daß

---

[1]) W. Coblentz, Inv. of infra-red spectra, Washington 1908, Bd. 5—7, S. 51.
[2]) Ist wohl dem Neodym zuzuschreiben.

seine Kurven nichts Eindeutiges über Form und Stärken der Banden ergeben. Die von Coblentz bei 0,98 μ gefundene Bande wurde von Jones und Guy und mir nicht gefunden. Da Coblentz sie auch bei Lösung der Yttriumgruppe (Sc, Yt, La, Yb) gefunden hat, dürfte sie auf Verunreinigung durch Substanzen dieser Gruppe zurückzuführen sein. Jones und Guy[1]) fanden Banden im Neodym bei 0,730 μ, 0,795 μ und 0,8750 μ. Die Banden stimmen in ihrer Lage und approximativ auch in ihrer Intensität mit den von mir gefundenen gut überein (siehe Tab. 2).

Tabelle 2.

Coblentz	Didymnitrat	—	0,760	—	—	—	—
	Neodymchlorid	—	0,780	—	—	—	—
Jones u. Guy	Neodymchlorid	0,730	0,7950	0,875	—	—	—
Lueg	Gläser: V 100, V 87, V 84, V 83	0,744	0,7920	0,8625	—	1,4948	—
	Gläser: V 82, V 80, V 79, V 60	0,744	0,7920	0,8625	1,4508	—	—
	Lösungen: Didym-	0,744	0,7920	0,8625	1,4508	1,5380	1,6260
	Lösungen: Neodym-	0,744	0,7920	0,8625	1,4508	—	1,6260
	Lösungen: Praseodymchlorid	—	—	—	—	1,5380	—

Weiter nahmen sie bei 1,5 μ die Existenz einer Neodymbande an, konnten sie aber nicht einwandfrei festlegen. Da bei der starken Absorption des Wassers im Ultraroten ein genauer Nachweis dieser Bande in wässeriger Lösung sich als unmöglich erwies, wurden die Lösungen in 99,8 proz. Alkohol angesetzt und die Chloride vor der Herstellung der Lösung durch mehrmaliges Abdampfen mit absolutem Alkohol von Wasser fast gänzlich befreit und in 99,8 proz. Alkohol gelöst. Infolge der alternierenden Messung und der Beseitigung des Wassers hatten der Alkohol und etwaige Spuren von Kristallwasser keinen nennenswerten Einfluß auf die Banden, wie sich durch das Fehlen der Alkohol- und Wasserbanden, die außerhalb der Didymbanden liegen, unschwer nachweisen ließ. Dadurch gelang es leicht, die Banden nachzuweisen. Folgende Kurven (Fig. 9 bis 11) zeigen die Banden gesättigter Lösungen (Zimmertemperatur 22° C) von Didym-, Neodym- und Praseodymchlorid.

Die Untersuchungen von Neodym und Praseodym ergaben, daß die Absorptionskurven beider Substanzen erheblich voneinander abweichen. Während im Neodymchlorid die Banden bei 0,744 μ, 0,7920 μ und 0,8625 μ sehr stark hervortreten, ist die 1,49 μ-Bande wesentlich

[1]) A. C. Jones und J. S. Guy, Ann. d. Phys. 43, 75, 1914.

schwächer als in den Gläsern und in ein starkes Maximum bei 1,4508 μ und ein schwächeres bei 1,6260 μ aufgespalten. Beim Praseodym dagegen tritt bei 1,5380 μ ein sehr starkes Maximum auf, während die im Neodym vorhandenen Maxima sich nur sehr schwach zeigen, so daß die Annahme naheliegt, daß das Auftreten dieser kleinen Banden auf eine geringe Verunreinigung des Praseodyms mit Neodym zurückzuführen ist. Nach

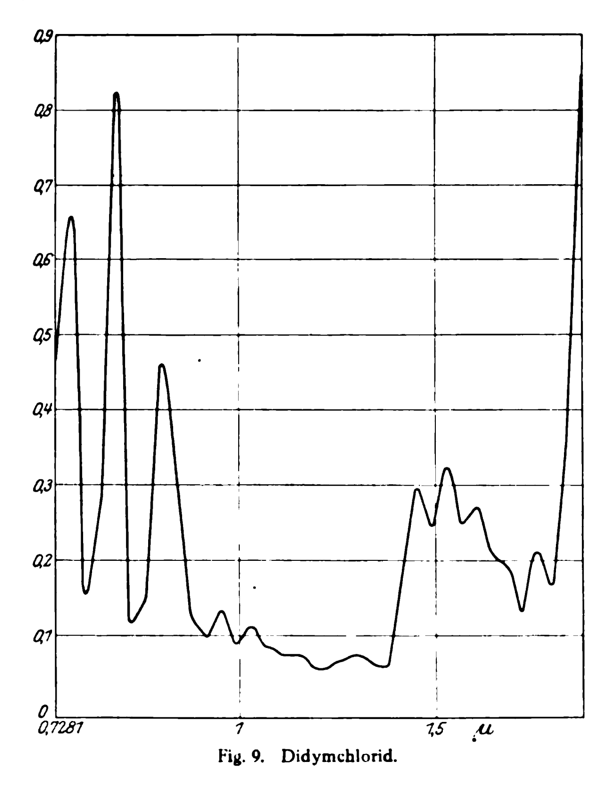


Fig. 9. Didymchlorid.

freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. Jantsch kann diese Verunreinigung nur unter 1 Proz. sein, was mit der Intensität dieser Kurven übereinstimmt.

Weiter wurde eine Lösung von Didymchlorid untersucht. Diese ergab für die Lage der Banden dasselbe Bild wie in den Gläsern, für die Intensitäten hingegen ein anderes. Da der Praseodym- bzw. Neodymgehalt des Didymchlorids unbekannt ist, kommt man auf Grund dieser Kurve zu dem Ergebnis, daß das hier benutzte Didymchlorid mehr Neodym enthalten hat als das von Weidert. Weiterhin ist die 1,49 μ-Bande, die bei den Gläsern im wesentlichen einen glatten Kurvenzug

ergibt, bei der Didymlösung etwas breiter geworden und in drei Maxima aufgespalten, die sich ihrer Lage nach mühelos als Neodym- bzw. Praseodymmaxima erkennen lassen.

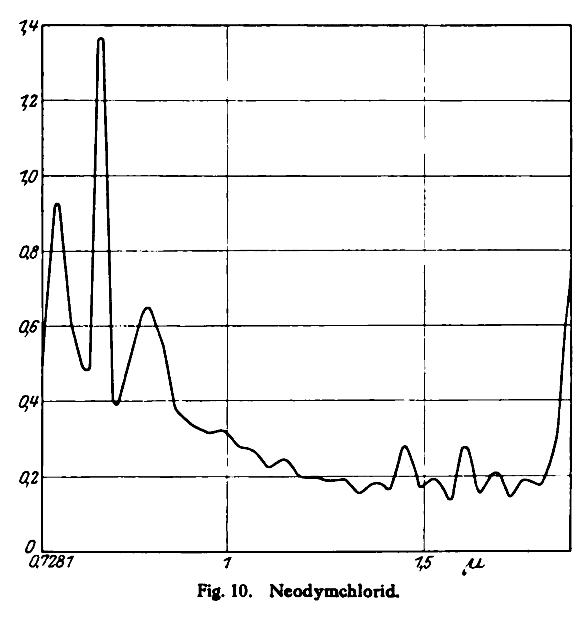


Fig. 10. Neodymchlorid.

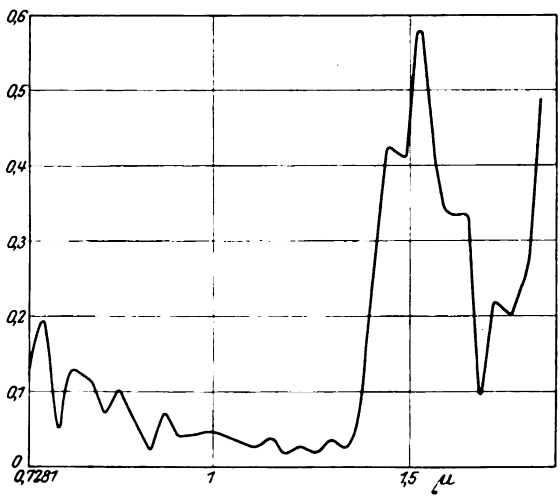


Fig. 11. Praseodymchlorid.

Da die Lösungen klarer waren, scheint auch zwischen den Banden eine Absorption vorzuliegen, dafür sprechen ebenfalls die Beobachtungen

bei den Gläsern. Hier gewann man den Eindruck, daß noch einzelne sehr kleine Banden vorliegen, jedoch ließen sich dieselben in den Lösungen, da die Schichtdicke nicht mehr als 2,4 mm betragen durfte, nicht nachweisen.

Zum Schlusse wurde noch durch Berechnung festgestellt, daß die Absorption der Neodymchloridlösung, in Alkohol auf gleiche Schichtdicke und Konzentration umgerechnet, annähernd gleich der Absorption der Kalkgläser war.

Diese Arbeit ist entstanden auf Anregung von Herrn Prof. Konen und Herrn Dr. Dreisch. Ich möchte nicht verfehlen, an dieser Stelle dafür beiden Herren meinen besten Dank auszusprechen. Des weiteren danke ich hierdurch Herrn Prof. Pflüger für die freundliche Überlassung der Apparatur, Herrn Prof. Weidert für die zur Verfügung gestellten Gläser. Die verwendeten Chemikalien überließ mir in entgegenkommender Weise Herr Prof. Jantsch.

Elektrostriktion in Gasen.

Von **Werner Kliefoth** in Marburg (Lahn).

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1926.)

Es handelt sich um einen experimentellen Beitrag zur Frage nach der Elektrostriktion in Gasen. Der Elektrostriktionseffekt wird nachgewiesen an den Dipolgasen CO_2 und SO_2, ferner an Luft, O_2 und N_2. Bei CO_2 und SO_2 wird ein endlicher Wert für das elektrische Moment gefunden, während sich für Luft, O_2 und N_2 kein von Null verschiedener Wert für das Moment ergibt. Ferner wird eine erhebliche Abweichung des Experiments von der Gansschen bzw. der Debye-Frivoldschen Theorie beobachtet für Spannungswerte über 15000 Volt; diese wird zurückgeführt auf eine Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante vom elektrischen Felde.

Einleitung. Schon wiederholt ist experimentell wie theoretisch untersucht worden, ob Gase beim Anlegen eines elektrischen Feldes eine Druckänderung bei gleichem Volumen bzw. eine Volumenkontraktion bei gleichem Druck erfahren. Die erste experimentelle Untersuchung der Elektrostriktion von Gasen stammt von Quincke[1]); Luft zeigte keine Druckänderung, auch bei Kohlendioxyd konnte mit Sicherheit kein Ergebnis festgestellt werden. Durch Verbesserung der Quinckeschen Anordnung ist es zwar Gans[2]) gelungen, den Elektrostriktionseffekt an Gasen festzustellen (bei Kohlendioxyd und bei Luft), aber seine Messungen sind nur qualitativer Natur. Auch theoretisch hat Gans die Frage behandelt; er findet auf Grund der Maxwellschen Theorie für die Volumenänderung eines Gases durch dielektrische Polarisation:

$$\left|\frac{\Delta v}{v_0}\right| = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi p} \cdot \mathfrak{E}^2,$$

wenn $\mathfrak{E}$ die Feldstärke eines homogenen Feldes, ε die Dielektrizitätskonstante und p den Druck bedeuten. Diese Formel hat früher schon Lippmann[3]) mittels des Energieprinzips erhalten. Auch Pockels[4]) hatte sie gefunden. Bos[5]) und Drude[6]) haben sich indessen gegen die Lippmannsche Ableitung gewandt; Drude sucht zu zeigen, daß auf Grund der thermodynamischen Hauptsätze und der Maxwellschen Theorie das Volumen eines Gases von der elektrischen Feldstärke unab-

[1]) G. Quincke, Wied. Ann. **10**, 529, 1880.
[2]) R. Gans, Ann. d. Phys. **11**, 797, 1903.
[3]) G. Lippmann, Ann. chim. phys. (5) **24**, 145, 1881.
[4]) F. Pockels, Grunerts Arch. (2) **12**, 57, 1894.
[5]) D. Bos, Groninger Ing.-Diss. 1888.
[6]) P. Drude, Physik des Äthers, S. 301, 1. Aufl., 1894.

hängig ist. Dies war der Anlaß für die Gans schen Untersuchungen, die rein formal von den Ansätzen der Maxwell schen Theorie ausgehen. Es gelang ihm in der Tat zu zeigen, daß bei Drude und Bos nicht alle Energieumsetzungen berücksichtigt worden sind und daß sich so ihr abweichendes Ergebnis erklärt.

Frivold[1]) hat auf Grund der Debye schen Vorstellung, daß die Moleküle polarisierbare Systeme elektrischer Ladungen sind, eine molekulartheoretische Deutung des Elektrostriktionseffektes gegeben. Debye[2]) führt bekanntlich die gegenseitige Anziehung der Moleküle auf elektrischen Ursprung zurück; durch die elektrischen Felder zwischen den Molekülen kommt neben dem äußeren Druck noch ein „innerer" zustande. Bringt man nun das Gas in ein äußeres elektrisches Feld, so wird dadurch der „innere" Druck um einen wenn auch nur geringen Betrag vermehrt. Dieser bedingt dann eben die als Elektrostriktion bezeichnete Volumenkontraktion. Frivold berechnet die Elektrostriktion im besonderen für Dipolgase und kann dann bei gemessener Volumenkontraktion das elektrische Moment dieser Dipole berechnen. Auf diese Weise hat er das Moment von Schwefeldioxyd und in einer späteren Arbeit [3]) das von Salzsäuregas (H Cl) bestimmt. Die von ihm abgeleitete Formel für die Volumenänderung lautet:

$$\left|\frac{\varDelta v}{v_0}\right| = \frac{1}{2}(\alpha + \beta)\cdot\frac{\mathfrak{E}^2}{k\,.\,T}; \quad \text{dabei ist} \quad \beta = \frac{\mu^2}{3\,k\,T}\,.$$

v_0 ist das ursprüngliche Volumen, α eine Konstante, die aus der Molekularrefraktion berechnet werden kann, k die Boltzmann sche Konstante, T die absolute Temperatur und μ das elektrische Moment.

In experimenteller Hinsicht stellt die Frivold sche Anordnung einen großen Fortschritt dar gegenüber den Anordnungen von Quincke und Gans, da es ihm hierdurch möglich war, wirklich quantitative Messungen auszuführen.

Vorliegende Untersuchung soll einen weiteren experimentellen Beitrag liefern für die Elektrostriktion in Gasen. Zunächst ist CO_2 untersucht und daraus das elektrische Moment bestimmt worden; außerdem wurden Gase untersucht, die keine „fertigen" Dipole besitzen, Luft, Sauerstoff, Stickstoff; endlich ist zum Vergleich mit den Frivold schen Ergebnissen SO_2 gemessen worden. Um bei den hier untersuchten Gasen einen merkbaren und meßbaren Effekt zu bekommen, war wesentlich, daß erheb-

[1]) O. E. Frivold, Phys. ZS. 22, 603, 1921.
[2]) P. Debye, Phys. ZS. 21, 178, 1920.
[3]) O. E. Frivold, ebenda 24, 82, 1923.

lich höhere Spannungen an die Gase gelegt wurden, bis über 30000 Volt, d. h. bis zum drei- und vierfachen Betrag, als dies bei SO_2 und HCl nötig ist.

Versuchsanordnung.

Die Hauptschwierigkeiten der experimentellen Untersuchung bestehen in der Messung der sehr kleinen Volumenänderung des Gases, deren Ermittlung noch durch den großen Temperaturkoeffizienten der Gase erschwert wird, und ferner in der Erzeugung eines konstanten elektrischen Feldes im Kondensator.

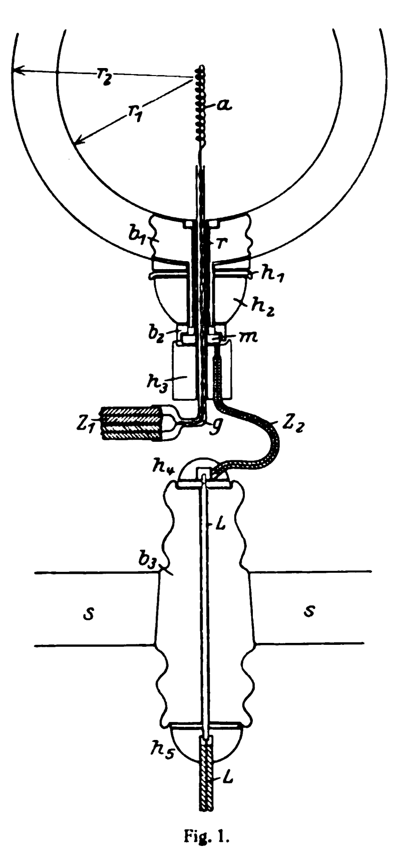


Fig. 1.

Kondensator. Es wurde ein Kugelkondensator aus zwei konzentrischen Kugeln von 7,5 und 10 cm Radius verwendet. Die äußere Kugel war auseinandernehmbar; die Ränder der Halbkugeln waren umgebogen und durch aufgelötete Metallringe verstärkt. Die Dichtung geschah mittels Wachskitt. Die innere Kugel wurde aufgeladen; sie hing an einem in die Kugel eingeschraubten Messingrohr r (s. Fig. 1). Dieses wurde isoliert durch die geerdete äußere Kugel hindurchgeführt. Als Isolation diente das Bernsteinstück [1]) b_1, das den Zwischenraum zwischen den beiden Kugeln des Kondensators an der Spannungsdurchführung ausfüllt und noch durch die äußere Kugel hindurch einen Ansatz von 40 mm besitzt, um das Messingrohr r zu isolieren. b_1 wurde aus einem Stück gedreht. Anfänglich verwendetes Hartgummi bewährte sich an dieser Stelle für hohe Spannungen nicht. Um den Bernsteinansatz herum befand sich noch ein Hartgummischutz (h_1 und h_2) und ein kleiner Bernsteinring (b_2),

[1]) Es wurde Preßbernstein verwendet, wie er von den staatlichen Bernsteinwerken in Königsberg geliefert wird. Er hat sich ausgezeichnet bewährt und läßt sich auch gut bearbeiten. Poliert wurde mit feinem Sandpapier und Öl, dann mit Wiener Kalk, Spiritus und einem Lederlappen.

in dem die an das Messingrohr *r* angelötete Mutter *m* lag, durch die man die innere Kugel festschrauben konnte. Zur Dichtung des inneren Kondensatorraumes gegen den Außenraum benutzte man Leder- oder Gummischeiben, die zwischen die einzelnen Isolationsstücke gelegt werden.

Außer auf diese isolierte Durchführung mußte sorgfältig darauf geachtet werden, daß der Kondensator kein Sprühen oder Ausstrahlen zeigt. Dadurch wird eine gewisse Temperaturänderung bzw. eine Art elektrischer Wind erzeugt, die jeden Elektrostriktionseffekt überdecken. Die Kugeln sind im Innern auf Hochglanz poliert. Sehr wichtig ist, daß beim Zusammensetzen der Kugeln kein Staubteilchen in den Kondensator kommt, das Anlaß zum Sprühen geben kann. Waren aber diese Voraussetzungen erfüllt, so gelang es, zwischen den Kondensatorkugeln ein konstantes Feld von 40000 Volt zu erzeugen, ohne daß eine Spur von Ausstrahlung festzustellen war.

Manometer. Zur Messung der kleinen Volumenänderungen von der Größenordnung 10^{-4} bis $10^{-5}\,\mathrm{cm}^3$ fand ein Manometer Verwendung, das auf demselben Prinzip beruht wie das Frivoldsche. Tabaksrauch dient als Manometersubstanz.

Um Messungen ausführen zu können, war es notwendig, den Kondensator von der Atmosphäre zu isolieren, da sich sonst jede kleine Druckschwankung in dem sehr empfindlichen Manometer bemerkbar machen würde. Deshalb befand sich der Kondensator in einem sogenannten Schutzgefäß; während der Messung waren Kondensator–Schutzgefäß nur durch das Manometer verbunden. Durch diese Anordnung wird das Mikromanometer allerdings unempfindlicher; denn es tritt im Schutzgefäß beim Anlegen der Spannung an den Kondensator eine Druckänderung ein, wodurch die Empfindlichkeit des Manometers und damit die Verschiebung der Rauchteilchen verringert wird.

Diese Verkleinerung des Effektes wird aber um so weniger merkbar, je größer das Schutzgefäß ist. Ist v_1 das Volumen des Kondensators und v_2 das des Schutzgefäßes, so ist der Verkleinerungsfaktor $= \frac{v_2}{v_1 + v_2}$; er betrug 0,94.

Das Manometer (s. Fig. 2) besteht aus einem massiven Messingklotz *m*, in den von zwei gegenüberliegenden Seiten schräg nach oben führend je ein sich verengender Kanal (k_1 und k_2) gebohrt ist. Die beiden Enden der Kanäle münden in die Kapillare mit rechteckigem Querschnitt, deren Grundfläche von dem Metallklotz gebildet wird; die beiden Seitenflächen werden durch die Seitenflächen zweier Glasplatten (g_1 und g_2) gebildet,

die mit der übrigen Metalloberfläche zusammen plan geschliffen sind, so daß also die Kapillare auch seitlich beleuchtet werden kann. Die obere Seite wird durch einen Objektträger *o*, der zur Reinigung des Manometers abgenommen werden konnte, abgeschlossen. Gedichtet wird mit gewöhnlichem Hahnfett.

Um die Rauchpartikeln sichtbar zu machen, wurde die Manometerkapillare durch die Seitenfläche der einen Glasplatte beleuchtet und durch den Objektträger hindurch mittels eines Mikroskops beobachtet. Bei bekanntem Querschnitt der Manometerkapillare kann man aus der Zahl der Skalenteile, um die die Rauchteilchen im Mikroskop verschoben sind, die Volumenänderung berechnen. Die Größe der Kapillare ist so gewählt, daß sich bei den untersuchten Gasen eine meßbare Verschiebung der Rauchteilchen wahrnehmen läßt.

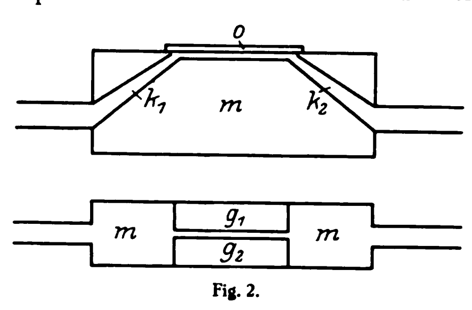


Fig. 2.

Temperaturgleichgewicht. Vorbedingung für das quantitative Messen des Elektrostriktionseffektes mit dem Mikromanometer ist absolutes Stillstehen der Rauchpartikeln in der Kapillare bei nicht angelegtem Feld. Diese Bedingung ist ohne guten Wärmeschutz unmöglich zu erfüllen. Zu diesem Zweck dienten drei ineinanderstehende große Gefäße aus verzinktem Eisenblech. In das innerste wurde das Schutzgefäß mit dem Kondensator hineingestellt; in den beiden äußeren befand sich Wasser, das mittels einer Pumpe umgerührt werden konnte; oben war das Schutzgefäß von Watte umgeben; um Wärmeleitung zu vermeiden, wurden die Metallhähne des Manometers mit Holzschlüsseln versehen. Auch das Manometer war innerhalb desselben Wärmeschutzes. In den Wasserbehältern befand sich in der Höhe des Manometers eine Öffnung, in der das Mikroskop zum Beobachten stand; die überflüssigen Öffnungen waren mit Watte verstopft. Die gesamte Apparatur stand außerdem noch in einem Zimmer, das keine Außenwände hatte, so daß die Temperatur immer ziemlich konstant auf etwa 290° absolut gehalten werden konnte. Trotz aller dieser Vorsichtsmaßregeln war oft noch ein leises Strömen der Rauchpartikeln wahrzunehmen. Um die Strömung in der Richtung vom Kondensator in das Schutzgefäß zu beseitigen, wurde ein Heizdraht um das Schutzgefäß gelegt. Zur Kompensation des Wärmestromes in der Effektrichtung, d. h. also vom Schutzgefäß in den Kondensator,

mußte eine Heizspirale *a* (Fig. 1) in das Innere der inneren Kondensatorkugel eingeführt werden. Die experimentelle Schwierigkeit liegt darin, den Heizdraht isoliert durch die auf Hochspannung befindliche innere Kugel zu bringen. Trotz Isolation lud sich der Heizdraht durch Influenz teilweise mit auf; deshalb wurde die als Heizbatterie dienende Taschenlampenbatterie nebst Zuleitung auch isoliert. Die Batterie wurde in Paraffin eingegossen und in ein Gefäß mit reinem, wasserfreiem Paraffinöl gestellt, in dem sich auch ein kleiner Quecksilberschalter befand zum Ein- und Ausschalten des Heizstromes. Die Zuleitungen bestanden aus gut isoliertem Zündkerzenkabel (z_1). Diese Kabel gehen in einem am Ende erweiterten Glasohr *g* (Fig. 1) in zwei dünne Drähte über. Zum Schutz der Drähte führt das Glasrohr *g* durch das Messingrohr *r* in das Innere der Kugel. Die Hochspannungsleitung *L*, die durch den Deckel des Schutzgefäßes *s* hindurch durch Bernstein (b_3: 13 cm lang und 3,5 cm Durchmesser) isoliert ist, umgeht die Leitung des Heizdrahtes in der aus der Fig. 1 ersichtlichen Weise durch das Hochspannungskabel z_2, das durch einen Steckkontakt leitend mit der Mutter *m* des Messingrohres *r* verbunden ist. Die Isolierung geschieht hier durch die Hartgummihülle h_3.

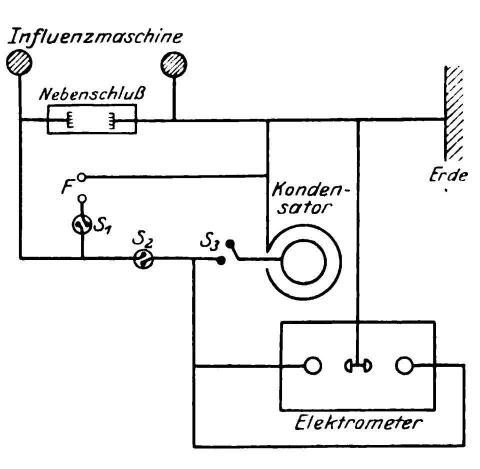


Fig. 3.

Auf diese Weise war es möglich, schwache Temperaturströmungen zu kompensieren.

Elektrische Anordnung. Die elektrische Anordnung geht aus der Schaltungsskizze (Fig. 3) hervor. Zur Erzeugung der Hochspannung dient eine 20plattige Toeplersche Influenzmaschine. Die Spannung wird reguliert und konstant gehalten durch einen Spitzennebenschluß. Er besteht aus einem geschlossenen Glasrohr, in dem feine Platinspitzen gegeneinander verschoben werden können und so die Spannung vom höchstmöglichen Wert an durch Zusammenschieben der Spitzen beliebig verkleinert werden kann. Die Hochspannungsleitung ist in Glasröhren mit Paraffin eingegossen; um Berührungen des Drahtes mit der Glaswand zu vermeiden, wurden über den Leitungsdraht in gewissen Abständen

Glasperlen geschoben. An den Verbindungs- und Abzweigungsstellen wurde das Sprühen dadurch verhindert, daß die zusammengelöteten Drahtenden zusammen mit den Enden der Glasröhren in auseinandernehmbare durchbohrte Hartgummiklötze gelegt wurden. Die Hartgummiklötze konnten mit Schrauben aus einem Isolationsmaterial, Galalit, zusammengeschraubt und dann mit Paraffin ausgegossen werden. Auf diese Weise ergaben sich einwandfreie Verbindungen der Hochspannungsleitung. Die Schalter S_1 und S_2 sind Ölschalter. Für das dauernde Ein- und Ausschalten des Kondensators bewährte sich am besten ein Schalter in Luft S_3, bei dem die unterbrochenen Enden der Leitung durch 2-cm-Messingkugeln gebildet wurden; die Kugeln waren auf einem Stift, der im Glasrohr eingekittet, aufgeschraubt. Zur besseren Isolation befand sich zwischen Kugel und Glasrohr noch ein Bernsteinring. Die eine Kugel steht fest und die andere ist beweglich und kann die Leitung unterbrechen.

Diese Vorsichtsmaßregeln gestatteten ein einwandfreies Messen der Elektrostriktion auch bei höheren Spannungen; bis zu 40000 Volt hin trat nirgends, auch in der äußeren Leitung nicht, ein merklicher Spannungsverlust durch Sprühen oder Ableitung ein.

Die Spannung wurde mit einem Hochspannungselektrometer nach C. Müller[1]) gemessen; das Instrument erhielt jedoch statt des Zeigers einen Spiegel, so daß objektiv auf einer durchsichtigen Skale aus Celluloid abgelesen werden konnte. Die Skale war fest mit dem Instrument verbunden. Die Eichung des Elektrometers geschah für niedere Werte (bis 15000 Volt) mit einem geeichten Voltmeter, für die höheren Spannungen mit einer parallel geschalteten Funkenstrecke F mit 5-cm-Kugeln; die Funkenstrecke war der bei C. Müller angegebenen nachgebildet.

Darstellung der Gase. Sämtliche untersuchten Gase wurden, Luft ausgenommen, den im Handel befindlichen Bomben entnommen. Die größte Sorgfalt wurde auf das Trocknen der Gase verwandt. Spuren von Feuchtigkeit konnten die Isolationsfähigkeit des Kondensators merklich herabsetzen und zum Teil sogar ein Messen des Effektes verhindern. CO_2 wurde zunächst vorgetrocknet mit Phosphorpentoxyd und dann durch U-Rohre, die in zwei Dewarsche Gefäße mit einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Äther eintauchten, stundenlang langsam durch den

1) C. Müller, Ann. d. Phys. **28**, 585, 1909. — Das Instrument wurde von dem Mechaniker Schwarz des Berliner Physikalischen Instituts gebaut. Herrn Prof. Ladenburg bin ich für Bemühungen um das Instrument zu Dank verpflichtet.



Kondensator und das Schutzgefäß geleitet. Luft und Stickstoff strömten durch flüssige Luft und Sauerstoff ebenso wie CO_2 durch eine Kältemischung von Kohlensäure und Ätherschnee. SO_2 wurde auch einer Bombe entnommen und mehrfach mittels konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Ergebnisse.

A. Kohlendioxyd. Die Messungsergebnisse sind in Fig. 4 dargestellt. Die Abszissen stellen das Quadrat der Spannung in CGS-Einheiten dar und die Ordinaten die Verschiebungen der Rauchteilchen in der Kapillare, ausgedrückt durch die Zahl der Skalenteile im Okularmikrometer. Die Streuung der Werte ist sehr stark; das ist an sich nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß die gemessenen Werte Ver-

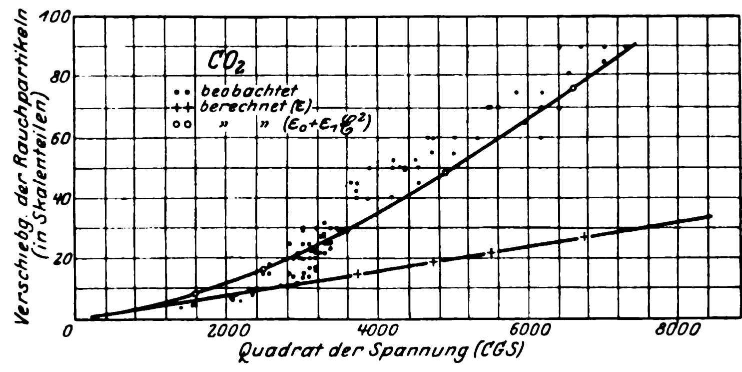


Fig. 4.

schiebungen von Rauchteilchen darstellen. Die Messungen sind natürlich immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da nur in wenigen Fällen ein völliger Rückgang der Rauchteilchen in ihre Anfangslage nach Abschaltung der Spannung und Erdung des Kondensators stattfindet. Die geringste Strömung kann das natürlich verhindern. Ferner weiß man nie, ob die Rauchteilchen nicht, wenn sie durch die Volumenkontraktion ins Strömen gekommen sind, noch ein Stück weiter laufen. Es kann auch vorkommen, daß die Teilchen plötzlich einen Gang in entgegengesetzter Richtung aufnehmen. Alle diese Faktoren, die man nicht oder doch erst nach längerer Übung übersehen kann, beeinträchtigen offenbar die Genauigkeit der Messungen und daher sind eben auch die starken Streuungen der Werte zu erklären. Es muß deshalb eine größere Zahl von Messungen gemacht werden. Trotz dieser Fehlermöglichkeiten sieht man doch ganz deutlich, daß die Werte um eine bestimmte Lage herum

schwanken. Die aufgezeichneten Punkte stammen aus verschiedenen Meßreihen, und zwar ist nicht nur das Gas wiederholt neu in den Kondensator eingeleitet worden, sondern es mußte wegen Störungen der Kondensator zweimal auseinandergenommen werden.

Wenn man nun nach der Gansschen oder nach der ihr äquivalenten Debye-Frivoldschen Theorie die zu bestimmten Feldstärken gehörige Volumenkontraktion ausrechnet, so ergibt sich ganz deutlich eine erhebliche Abweichung von den gemessenen Werten. Die theoretisch berechneten Werte werden durch die ausgezogene Gerade (Fig. 4) wiedergegeben. Die Abweichung setzt aber erst bei höheren Spannungen ein, bei etwa 12000 Volt, und erreicht bei höheren Spannungen den drei- bis vierfachen Wert des theoretisch errechneten Betrages.

Man kann diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment beseitigen, wenn man die Dielektrizitätskonstante ε als vom jeweiligen elektrischen Feld abhängig ansieht und statt ε in die Ganssche Ableitung einführt:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 \cdot \mathfrak{E}^2.$$

Man muß das Quadrat der Feldstärke ansetzen, da ε sonst ja von der Feldrichtung abhängig wäre. Dieser Ansatz für die Dielektrizitätskonstante ist also in die Ganssche Theorie einzuführen. Die Durchrechnung ergibt dann für die Volumenänderung:

$$\left|\frac{\Delta v}{v_0}\right| = \frac{\varepsilon_0 - 1}{8\pi p} \cdot \mathfrak{E}^2 + \frac{3\,\varepsilon_1}{16\,\pi \cdot p} \cdot \mathfrak{E}^4.$$

Für einen Kugelkondensator mit den Radien r_1 und r_2 ergibt sich für die elektrische Feldstärke:

$$\mathfrak{E} = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{r_2 - r_1} \cdot \frac{r_1 \cdot r_2}{r^2},$$

wobei $\varphi_1 - \varphi_2$ die Potentialdifferenz bedeutet; setzt man diesen Wert von $\mathfrak{E}$ in obige Gleichung ein, so erhält man durch Integration zwischen den Grenzen r_1 und r_2 für die Gesamtvolumenänderung:

$$|\Delta v| = \frac{\varepsilon - 1}{2p} \cdot \frac{(\varphi_1 - \varphi_2)^2}{r_2 - r_1} \cdot r_1 \cdot r_2 + \frac{3\,\varepsilon_1}{20\,p} \cdot \frac{(\varphi_1 - \varphi_2)^4}{(r_2 - r_1)^4} \cdot \frac{r_2^5 - r_1^5}{r_1 \cdot r_2}.$$

Der Wert des Korrektionsfaktors ist auf folgende Weise ermittelt worden: es wurden Mittelwerte gebildet aus den Beobachtungen, die zu gleichen Spannungswerten gehören und hieraus die zu diesen Werten gehörigen ε_1-Werte errechnet. Mit dem aus diesen einzelnen ε_1-Werten gebildeten Mittelwert — er ergibt sich zu $\varepsilon_1 = 1{,}60 \cdot 10^{-6}$ — wurde die zweite theoretische Kurve (Fig. 4) berechnet. Sie ergibt eine innerhalb der

Fehlergrenze liegende Übereinstimmung mit den Beobachtungswerten; nur bei den ganz niedrigen Spannungswerten hat das Zusatzglied einen etwas zu großen Einfluß.

Die kleinen Werte stimmen überein mit den nach der Gansschen und Frivoldschen Theorie errechneten Werten; man kann sie also benutzen, um das elektrische Moment zu berechnen. Die kleinen Rauchteilchenverschiebungen sind verhältnismäßig sicher; auf ihre Ermittlung wurde eine große Mühe verwandt. Gemessen wurde nur bei völligem Stillstehen der Rauchteilchen; ferner fand bei diesen Messungen nach Ablegung der Spannung ein Rückkehren der Rauchpartikeln in ihre Ausgangslage statt. Rechnet man aus diesen Werten nach der Frivoldschen Formel das elektrische Moment von CO_2 aus, so ergibt sich als Mittelwert $\mu = 0{,}20 \cdot 10^{-18}\,\mathrm{cm}^{5/2} \cdot \mathrm{g}^{1/2} \cdot \mathrm{sec}^{-1}$. Als Fehlergrenze ist ein Wert von etwa $\pm 0{,}05 \cdot 10^{-18}$ anzusetzen. Systematische Abweichungen nach größeren Werten finden von ungefähr 14000 Volt statt.

Der oben angegebene Wert stimmt gut mit dem von Weigt[1]) nach einer ganz anderen Methode gefundenen überein, er fand $\mu = 0{,}142 \cdot 10^{-18}\,\mathrm{cm}^{5/2} \cdot \mathrm{g}^{1/2} \cdot \mathrm{sec}^{-1} \pm 0{,}0017 \cdot 10^{-18}$ [2]). Zu bedenken ist, daß die Fehlergrenze bei den Messungen des Elektrostriktionseffektes doch verhältnismäßig groß ist; andererseits aber doch nicht so groß, als daß nicht mit Sicherheit auf ein endliches elektrisches Moment bei CO_2 geschlossen werden könnte.

B. Schwefeldioxyd. Versuche mit SO_2 sollten feststellen, ob die Messungen mit den Frivoldschen übereinstimmen. Da ferner bei SO_2 die Volumenänderung bei angelegtem Feld verhältnismäßig größer ist als bei CO_2, konnte nicht mit so hohen Spannungen gearbeitet werden, da sonst der Meßbereich des Manometers überschritten worden wäre. Nach Frivolds Ergebnissen und dem Resultat bei CO_2, nachdem sich bei niederen Spannungen keine Abweichung von dem theoretischen Wert ergab, war zu vermuten, daß bei diesen niederen Spannungen kein Unterschied zwischen Experiment und Theorie auftreten würde.

Fig. 5 bestätigt diese Vermutung. Die gemessenen Werte gruppieren sich um die theoretische Kurve; allerdings deuten die bei höheren Spannungswerten ausgeführten Messungen doch schon auf eine systematische Abweichung nach größeren Werten hin. Da der Meßbereich des

---

1) H. Weigt, Phys. ZS. 22, 643, 1921.

2) Wie Herr Prof. Waetzmann mir freundlicher Weise mitteilt, ist im Breslauer physikalischen Institut das Moment von CO_2 von Herrn v. Braunmühl zu $0{,}14 \cdot 10^{-18}$ bestimmt worden.

Manometers nur 100 Skalenteile umfaßt, sind die eingetragenen großen Werte eigentlich nur als unterer Grenzwert der Rauchteilchenverschiebung anzusehen. Zu bemerken ist noch, daß auch schon Frivold bei seinen Messungen an SO_2 (bis zu Spannungswerten von 11 000 Volt) zu einem um 12,5 Proz. zu großen Mittelwert kommt im Vergleich zu dem aus seiner Theorie berechneten. Er glaubt diese Abweichung durch Versuchs-

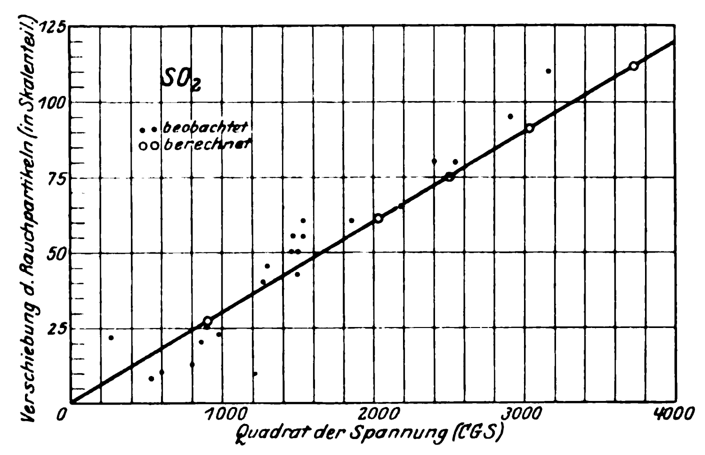


Fig. 5.

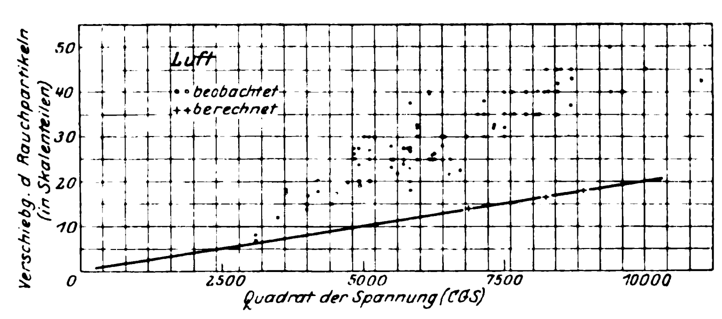


Fig. 6.

fehler erklären zu können; denkbar wäre, daß es sich hier auch um eine prinzipielle Abweichung handelt.

Berechnet man aus den gemessenen Werten das elektrische Moment von SO_2, so ergibt sich ein Wert der Größenordnung, wie ihn Frivold auch gefunden hat: es wird im Mittel $\mu = 1{,}7 \cdot 10^{-18}\,\mathrm{cm}^{5/2}\,\mathrm{g}^{1/2}\,\mathrm{sec}^{-1}$, während Frivold auf einen Wert von $\mu = 1{,}83 \cdot 10^{-18}\,\mathrm{cm}^{5/2}\,\mathrm{g}^{1/2}\,\mathrm{sec}^{-1}$ kommt.

C. Luft, Stickstoff, Sauerstoff. Auch bei diesen Gasen, die keine „fertigen“ Dipole besitzen, ist der Elektrostriktionseffekt nachgewiesen und gemessen worden. Der Effekt ist hier natürlich viel kleiner, etwa zehnmal so klein wie bei SO_2. Für alle drei Gase ergibt sich eine ungefähr gleich große Volumenkontraktion, wie die Figuren 6, 7 und 8 ergeben. Es zeigt sich auch wieder die gleiche systematische Abweichung, wenn sie auch nicht so groß ist wie bei CO_2.

Man kann genau so wie bei CO_2 den Wert des Korrektionsgliedes ε_1 ausrechnen und dann die theoretische Kurve berechnen. Dabei ergibt sich für ε_1 der Wert: bei Luft $\varepsilon_1 = 0{,}513 \cdot 10^{-6}$, bei Stickstoff $\varepsilon_1 = 0{,}650 \cdot 10^{-6}$, bei Sauerstoff $\varepsilon_1 = 0{,}482 \cdot 10^{-6}$[1]). Die mit diesen Werten ausgerechneten theoretischen Kurven sind in die Fig. 6, 7, 8 eingetragen; die beobachteten Werte gruppieren sich recht gut um die berechneten Kurven. Extrapoliert man hier auf Werte unter 12000 Volt und versucht das Moment zu berechnen, so erhält man Werte, die innerhalb der Fehlergrenze von Null nicht abweichen.

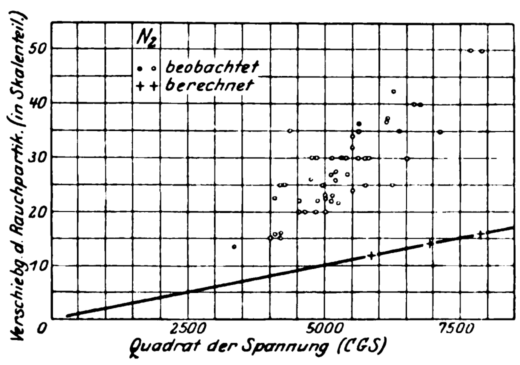


Fig. 7.

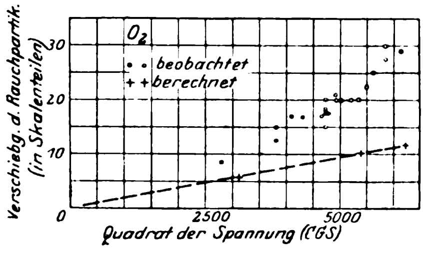
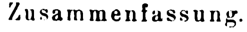


Fig. 8.


Zusammenfassung.

Es werden quantitative Messungen der Elektrostriktion an CO_2, SO_2, Luft, O_2 und N_2 ausgeführt. Für das elektrische Moment von CO_2 ergibt sich ein endlicher Wert von $\mu = 0{,}20 \cdot 10^{-18}\,\mathrm{cm}^{5/2}\,\mathrm{g}^{1/2}\,\mathrm{sec}^{-1}$, für das von SO_2

[1]) Es erhebt sich natürlich die Frage, ob eine Möglichkeit besteht, die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Feldstärke experimentell auf andere Weise zu messen. Da die Änderung der Dielektrizitätskonstante mit der Feldstärke verhältnismäßig groß ist, scheint es möglich, sie mit der sehr empfindlichen Schwebungsmethode, wie Herweg (ZS. f. Phys. 3, 36, 1920) sie angibt, zu messen. Die Änderung müßte aber auch auf optischem Wege nachweisbar sein.

einer von $\mu = 1{,}7 \cdot 10^{-18}\,\mathrm{cm}^{5/2}\,\mathrm{g}^{1/2}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Für Spannungswerte über 15000 Volt werden Abweichungen von der Theorie festgestellt, die auf eine Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante vom elektrischen Felde zurückgeführt werden.

Die Anregung zu dieser Arbeit gab mir Herr Prof. Dr. Clemens Schaefer. Für seine vielfachen Ratschläge, sein förderndes Interesse, sowie die große Bereitwilligkeit, mit der er die Mittel zu dieser Arbeit beschaffte, bin ich ihm zu außerordentlichem Dank verpflichtet. Herrn Privatdozent Dr. Hermann Senftleben danke ich für mannigfach erteilten Rat. Herrn Institutsmechaniker Görs schulde ich Dank für seine Hilfe beim Bau der Apparatur.

Marburg (Lahn), Physikalisches Institut der Universität, Juli 1926.

Über die Kristallstruktur der gewalzten Eisen-, Nickel- und Molybdänplatten.

Von **S. T. Konobejewsky** in Moskau.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1926.)

Zur röntgenographischen Untersuchung der Strukturänderung von kristallinischen Elementen in kaltbearbeiteten Metallen haben wir noch keine vollständig durchgebildete Methode. In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch gemacht, einige Metalle mit Hilfe einer gegenüber der üblichen etwas modifizierten Methodik zu studieren. Diese Modifikation erlaubt die notwendigen Berechnungen zu vereinfachen und zuverlässiger zu machen. Es wurden Röntgenogramme von Eisen-, Nickel- und Molybdänwalzblechen erhalten und die Struktur dieser Bleche bestimmt. Dabei wurde festgestellt, daß die Orientierungsachse der Ni-Mikrokristalle durch einfache kristallographische Indizes nicht ausgedrückt werden kann. Außerdem wurden in einigen Röntgenogrammen des Ni scharfe Abweichungen von den normalen Röntgenogrammen von Walzmetallen beobachtet, was auf eine eigenartige, bei der Kaltbearbeitung dieses Metalls entstehende Struktur hinweist.

Wie bekannt[1]), beobachtet man bei der plastischen Deformation der Metalle ihre Strukturänderung, wobei wegen der in den metallischen Kristallen eintretenden Gleitungen die einzelnen Gitterbereiche sich in bezug zur deformierenden Kraft in bestimmter Weise anordnen.

Im besonderen zeigt sich, daß beim Walzen die Gitterbereiche um die Walzrichtung rotationssymmetrisch angeordnet sind.

Als solche Rotations- oder Orientierungsachse dient z. B. in den Kristallen Al, Pt, Cu und Ag die Richtung 211.

In der vorliegenden Arbeit habe ich mir die Aufgabe gestellt, die Walzstruktur in den Metallen Fe, Ni und Mo durch Röntgenogramme zu untersuchen.

Im allgemeinen stellen die Röntgenogramme der gewalzten Metalle eine eigenartige Modifikation der Debye-Röntgenogramme vor, welche darin besteht, daß auf den Interferenzringen symmetrisch angeordnete Intensitätsmaxima entstehen. Das System dieser Maxima erlaubt eben die Orientierungsachse der Mikrokristalle zu bestimmen.

Bei der Untersuchung der Metallfolien stellt man gewöhnlich die Folie senkrecht zum einfallenden Strahlenbündel.

In diesem Falle ist der Effekt, welcher durch die Orientierung der Mikrokristalle hervorgerufen wird, verhältnismäßig schwach ausgesprochen

[1]) Vgl. z. B. N. Uspenski und S. T. Konobejewski, ZS. f. Phys. **16**, 215, 1923; H. Mark und K. Weissenberg, ZS. f. Phys. **14**, 328, 1923, u. a.

*



und zeigt sich in der unregelmäßigen Intensitätsverteilung auf den Interferenzringen.

Präzisere Resultate habe ich erhalten, wenn ich das Strahlenbündel schräg unter einem scharfen Gleitwinkel auf die Plattenoberfläche fallen ließ. Dann werden die Strahlen von der Oberfläche der Platte zerstreut und geben ein scharfes Bild, welches fast ausschließlich aus den Flecken besteht.

In einzelnen Fällen habe ich für qualitative Versuche einen etwas anderen Kunstgriff angewendet. Die Metallfolie wird so zusammengeklappt, daß ihre beiden Hälften einen ganz kleinen Winkel miteinander bilden. Das Röntgenstrahlenbündel fällt auf die Kante (siehe Fig. 1) und wird von den beiden Hälften der Platte zerstreut. In solcher Weise kann man, ohne die Lage des Objekts in bezug zum einfallenden Strahl zu ändern, auf einmal ein vollständiges Röntgenogramm erhalten.

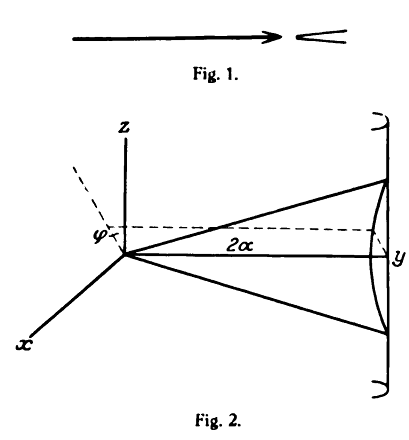


Fig. 1.

Fig. 2.

In vorliegender Arbeit habe ich photographische Filme von halbzylindrischer Form mit einem Zylinderhalbmesser von 35 mm verwendet. Im Zylindermittelpunkt befand sich das Objekt. Wie weiter gezeigt wird, wird die Auswertung des Röntgenogramms wegen der zylindrischen Form des Films beträchtlich vereinfacht, weshalb diese Methode der häufiger angewandten Methode der Röntgenogrammaufnahme auf ebenen photographischen Platten vorzuziehen ist.

Die Auswertung der Röntgenogramme. Zur Auswertung des Röntgenogramms wollen wir zuerst die Gleichung der Debye-Kurve ableiten. Sie stellt die Schnittlinie des Streukegels, welcher einer bestimmten Kristallkante entspricht, mit der Zylinderfläche dar (vgl. Fig. 2).

Wenn die Z-Achse mit der Walzrichtung, die Y-Achse mit der Strahlenrichtung zusammenfallen, und das Objekt sich im Koordinatenmittelpunkt befindet, so wird die Gleichung der Kegeloberfläche

$$\frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \cos 2\,\alpha,$$

wo α den Einfallswinkel des Strahlenbündels mit der gegebenen kristallographischen Fläche bedeutet und gleich $^1/_4$ der Kegelöffnung ist.

Den Schnitt dieser Kegel mit der Zylinderoberfläche bekommen wir, wenn wir

$$x^2 + y^2 = R^2$$

setzen, wo R den Zylinderhalbmesser bedeutet. Hieraus erhalten wir, da $y = R \cos \frac{x'}{R}$ ist, und x' die neue Koordinate für den Zylinder, welcher auf die xz-Ebene abgerollt ist, bedeutet,

$$R^2 \cos^2 \frac{x'}{R} - R^2 \cos^2 2\alpha = z^2 \cos^2 2\alpha. \tag{1}$$

Da weiter die Lage der Gitterbereiche an der Orientierungsachse der Rotationssymmetrie um diese Achse entspricht, so kann man folglich die Sache sich so vorstellen, als ob eine beliebige Kristallfläche sich um die Z-Achse drehe, indem sie mit ihr den konstanten Winkel bildet.

Ein reflektierter Strahl wird auf dem photographischen Film eine Kurve zeichnen, deren Schnittpunkte mit der Debye-Kurve die Lage der gesuchten Maxima des Röntgenogramms geben werden.

Wenn man als Koordinaten dieser Kurve den Winkel φ [d. h. den Winkel zwischen der ZY-Ebene und der Ebene des nach dem Aufpunkt der Kurve reflektierten Strahls punktierte] und $\cos\alpha$ nimmt ($\cos\alpha$ ist eine Funktion des Radiusvektors der Kurve, welcher aus dem Mittelpunkt des Röntgenogramms nach dem gegebenen Aufpunkt gezogen ist), so kann man die Gleichung der Kurve folgenderweise schreiben[1]):

$$\cos\varphi = \frac{\cos\gamma}{\cos\alpha}. \tag{2}$$

Die Gleichung der Ebene des reflektierten Strahls lautet:

$$x \cos\varphi - z \sin\varphi = 0.$$

Wenn wir $\cos\varphi$ aus der Gleichung (2) entnehmen und $x = R \sin \frac{x'}{R}$ setzen, so erhalten wir:

$$R^2 \sin^2 \frac{x'}{R} \cos^2\gamma - z^2 \cos^2\alpha + z^2 \cos^2\gamma = 0. \tag{3}$$

Aus (1) und (3) haben wir:

$$\frac{z^2}{R^2 + z^2} = 4 \sin^2\alpha \cos^2\gamma, \tag{4}$$

$$\sin^2 \frac{x'}{R} = \frac{\sin^2 2\alpha - 4\sin^2\alpha\cos^2\gamma}{1 - 4\sin^2\alpha\cos^2\gamma}. \tag{5}$$

[1]) Vgl. N. Uspenski und Konobejewski, l. c.

Wenn die Orientierungsachse mit Hilfe der Indizis h_1, h_2, h_3 ausgedrückt werden kann, so kann man der Gleichung (4) einen für die Auswertung des Röntgenogramms sehr bequemen Ausdruck geben.

Da in diesem Falle γ nichts anderes als den Winkel zwischen den Ebenen mit den Indizes h_1, h_2, h_3 und h'_1, h'_2, h'_3 [1]) bedeutet, so gilt für ein reguläres System:

$$\cos\gamma = \frac{h_1 h'_1 + h_2 h'_2 + h_3 h'_3}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}\sqrt{h'^2_1 + h'^2_2 + h'^2_3}}$$

oder

$$\frac{\sum\limits_{i=3} h_i h'_i}{\sqrt{\sum\limits_{i=3} h_i^2}\sqrt{\sum\limits_{i=3} h'^2_i}}.$$

Ein Vergleich dieses Ausdrucks mit der Gleichung (4) und die Braggsche Formel

$$4\sin^2\alpha = \frac{\lambda^2}{a^2}\sum h'^2_i$$

ergeben uns:

$$\frac{z^2}{R^2 + z^2} = \frac{\lambda^2}{a^2} \cdot \frac{\left[\sum\limits_{i=3} h_i h'_i\right]^2}{\sum\limits_{i=3} h_i^2}. \tag{6}$$

Da in die Formel (6) das Indexsystem h'_1, h'_2, h'_3 explizite nicht eingeht, so können folglich die Koordinaten z, welche die Lage der Maxima auf den Debye-Ringen bestimmen, für einen beliebigen Ring nur eine Reihe von diskreten Werten, welche $\sum h h' = 1, 2, 3 \ldots$ entsprechen, annehmen.

Anders gesprochen, alle Maxima des Röntgenogramms ordnen sich längs der Polanyischen Schichtlinien. Indem man die Entfernung dieser Linien von der Äquatorlinie mißt, kann man, wenn man die wohl bekannten Zahlen für λ und a berücksichtigt, $\sum h_i^2$ berechnen und in dieser Weise die Orientierungsachse der Mikrokristalle bestimmen.

Der Abstand zwischen den einzelnen Linien oder „Zonen" und die Dichtigkeit der darauf angeordneten Maxima hängt wesentlich von den Indizes der Orientierungsachse, wie es aus der Formel (6) zu ersehen ist, ab.

Je einfacher der kristallographische Charakter ist, um so stärker ist die zonale Anordnung der Maxima ausgeprägt. Wenn $\sum h^2$ eine

[1]) Die gestrichenen Indizes beziehen sich hier und weiter unten auf bestimmte kristallographische Ebenen, die Indizes ohne Striche auf die Orientierungsachse.

große Zahl ist, so rücken die Linien zusammen, die Röntgenogrammflecke verteilen sich dazwischen, und es wird schwierig, die einzelnen Zonen zu unterscheiden, um so mehr, als die Schärfe der Maxima weitaus nicht vollkommen ist.

Eisen. Zur Untersuchung wurde weiches oder elektrolytisch hergestelltes Eisen verwendet. Die Proben wurden bis 100 bis 200 Proz. Verlängerung gewalzt. Die übliche Dicke des Objekts betrug 0,04 bis 0,06 mm. Die Röntgenogramme wurden mit einer Lilienfeldröhre mit

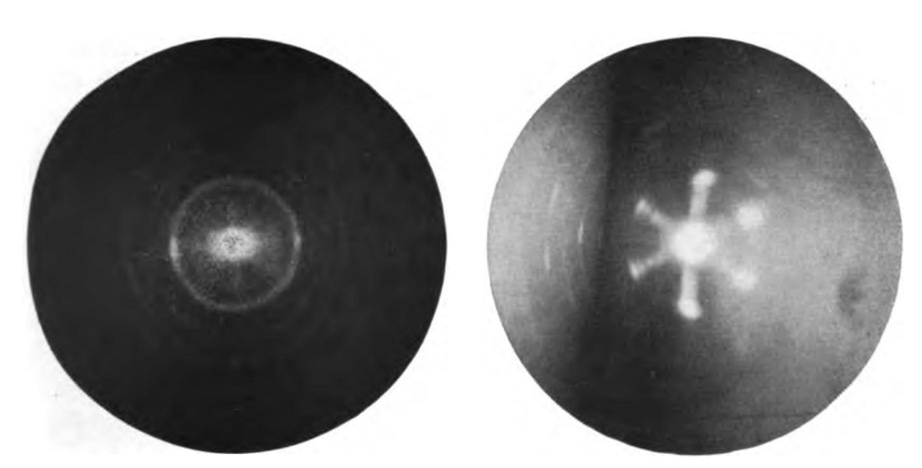


Fig. 3. Fe. Fig. 4 Fe.

Rh-Antikathode aufgenommen. Der allgemeine Charakter der Röntgenogramme ist aus der Fig. 3 und 4 zu ersehen. Die Fig. 3 ergibt die Resultate der Beugung in einer Platte, deren Oberfläche senkrecht zum Strahl orientiert war, und Fig. 4 stellt ein Röntgenogramm dar, welches mit einem scharfen Gleitwinkel erhalten wurde. In beiden Fällen fällt die Walzrichtung in der Platte mit der Zylinderachse zusammen und ist vertikal gerichtet. Wie bekannt, bestimmt diese Richtung auch zugleich die Orientierungsachse der Mikrokristalle.

Tabelle 1.

$\Sigma h h'$	$Z mm$	Σh^2
1	5,5	1,917
2	11,25	2,053
3	18	1,983

Mittelwert $\Sigma h^2 = 1,984$.

Aus der Anordnung der Röntgenogrammflecke auf den Zonen werden mit Hilfe der Formel (6) die Indizes der Orientierungsachse bestimmt [1]).

In solcher Weise muß die Summe der Quadrate gleich 2 sein. Mit anderen Worten, sie muß mit der Senkrechten zur Ebene des rhombischen Dodekaeders 110 zusammenfallen.

Für das gegebene System von Ebenen mit den Indizes (h'_1, h'_2, h'_3) [2]) können sogar bei vollständiger Drehung um die Orientierungsachse einige Glieder der Reihe $\sum h\,h' = 0, 1, 2 \ldots n$ fehlen. Z. B. kann es für die Ebenen (200) keine Kombination mit der Orientierungsachse 110 geben, welche $\sum h\,h' = 1$ entspricht, keine für die Ebene (310), die $\sum h\,h' = 0$ entspricht usw. Deswegen müssen in dem Ebenensystem (h'_1, h'_2, h'_3) die Maxima in bestimmten Zonen fehlen.

Eine andere Ursache des Fehlens der Maxima in diesem oder jenem Röntgenogramm besteht darin, daß die „Drehung" der Kriställchen eine unvollkommene ist, weil es eine ausgezeichnete Lage der Mikrokristalle in bezug auf die Oberfläche, welche auf sie einen Einfluß ausübt, gibt. Nur die Kombination der Röntgenogramme, welche mit einem durch die Platte durchgehenden und mit einem von der Oberfläche zerstreuten Strahle erhalten worden ist, kann ein vollständiges System der Maxima, die der Drehung der Kristalliten um die Orientierungsachse entsprechen, ergeben.

In der unten angeführten Tabelle sind für die Eisenkristalle die theoretisch berechneten Zonen und die beobachteten Maxima des Röntgenogramms mit „durchgehendem" und „reflektiertem" Strahl angegeben.

Tabelle 2.

Die reflektierenden Systeme von Ebenen	Zonen		
	berechnet	beobachtet mit reflektiertem Strahl	beobachtet mit durchgehendem Strahl
100	0 1 2	1 2	0
200	0 2	0	2
211	0 1 2 3	0 2 3	1 3
220	0 2 4	2	2 0 (?)
310	1 2 3 4	1	2 4 (?)
222	0 4	0	—
321	1 2 3 4 5	1 3	—
440	0 4 8	0	—

[1]) Für λ wurde der Wert 0,614 Å als Mittelwert von $\lambda\,\alpha_1$ und $\lambda\,\alpha_2$ (vgl. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen), für a der Wert 2,86 Å (Hull, Phys. Rev. **9** u. **10**, 1917) angenommen.

[2]) Die Indizes h'_1, h'_2, h'_3, welche eingeklammert sind, bedeuten ein System von Ebenen, welche bei verschiedener Kombination der h'-Werte sowohl positiv wie negativ erhalten werden.



Die Anordnung der Maxima der Röntgenogramme für die zwei Lagen der Platte zeigt, daß die Mehrzahl der Kristalle sich mit ihrer Würfelkante parallel zur Oberfläche einzustellen strebt.

Nickel. Untersucht wurden erstens das gewöhnliche käufliche Nickel (im folgenden werde ich es als Muster Nr. 1 bezeichnen) und zweitens das käufliche „Reinnickel“, welches 98,4 Proz. Ni, Beimengungen von Co und Spuren von Fe enthält. Als solches Muster Nr. 2 diente eine Ni-Platte von der Kathode einer zerschlagenen Röntgenröhre.

Während die Röntgenogramme beider Muster, welche mittels der Reflexionsmethode erhalten wurden, dem ganzen Anblick und der Lage der Maxima nach, einander sehr ähnlich sind (vgl. Fig. 6 und 8), unterscheiden sich die Röntgenogramme, welche nach der üblichen Methode erhalten wurden, sehr scharf voneinander. Das Muster Nr. 1 zeigt ein Bild, welches der normalen Beugung in einem mikrokristallinischen Medium mit teilweiser Orientierung entspricht. Das Muster Nr. 2 gibt ein verzerrtes Bild, in welchem nicht nur die übliche Gesetzmäßigkeit der Röntgenogramme der Walzmetalle fehlt, sondern auch die Form der Debyeschen Beugungsringe in einigen Fällen stark gestört ist (Fig. 5 und 7).

Muster Nr. 1. Wenn man die Zerstreuungswinkel aus der Größe der kleinen Achse der Ellipsenringe bestimmt, kann man in bekannter Weise die Form des Elementarbereichs und die Gitterkonstante der Nickelkristalle erhalten. In Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen finden wir als Grundelementarbereich einen flächenzentrierten Würfel, und für die Gitterkonstante bekommen wir den Wert 3,505 Å (Hull findet 3,54, Böhlin 3,53, Mc Keehan 3,51). Daraus ist anzunehmen, daß eine einigermaßen merkliche Gitterdeformation beim Walzen in den Ni-Kristallen nicht eintritt. (Bei der Auswertung ist ein Fehler bis 1 Proz. möglich.)

Bei der Bestimmung der Orientierungsachse stoßen wir auf einige Schwierigkeiten, welche davon herrühren, daß man keine scharfe Zonen in den Röntgenogrammen für Ni beobachtet. Das wird, wie wir es oben gesehen, dann immer Platz haben, wenn man der Orientierungsachse keine einfache kristallographische Charakteristik geben kann. Deswegen kann die übliche Auswertungsmethode, welche auf der Bestimmung der Abstände von Zonen verschiedener Ordnung beruht, hier nicht angewendet werden, und man muß eine ausführlichere Berechnung des Röntgenogramms vornehmen.

Das erste, was zur Auffindung der Orientierungsachse dienen kann, ist der Umstand, daß auf der Äquatorlinie des Röntgenogramms die Maxima liegen, welche den Flächen 110 und 111 entsprechen. Das heißt, daß die Flächen 110 und 111 entweder parallel der Orientierungs-

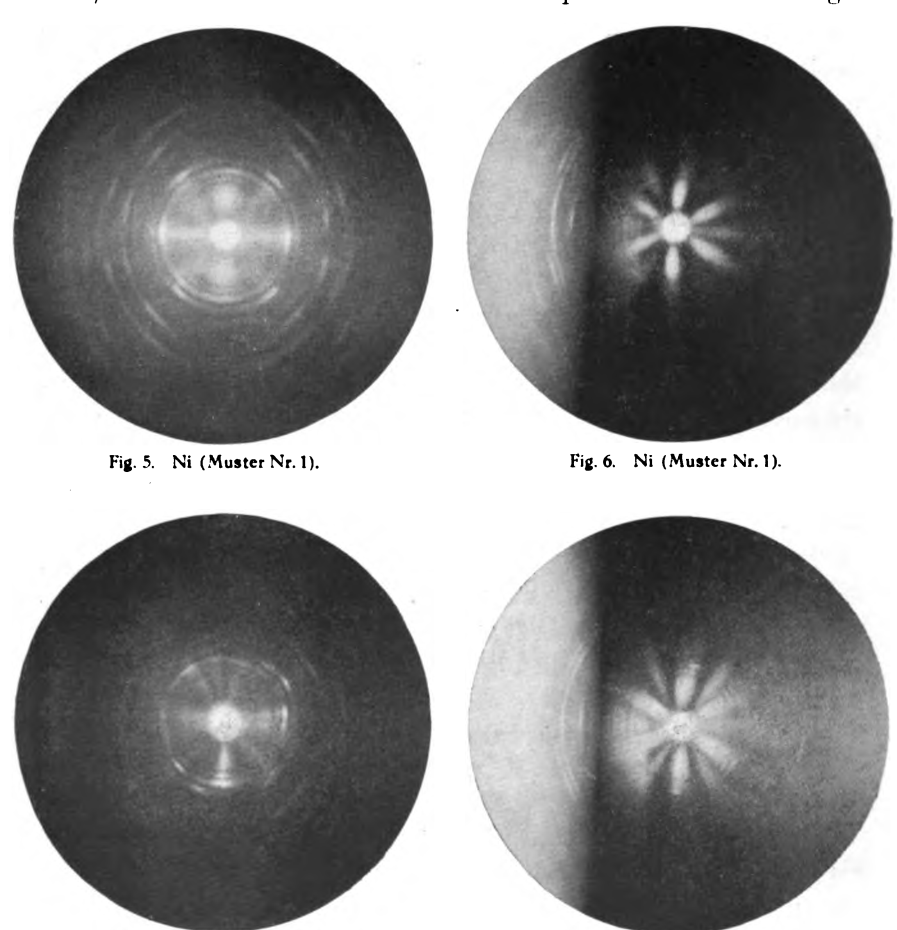


Fig. 5. Ni (Muster Nr. 1).

Fig. 6. Ni (Muster Nr. 1).

Fig. 7. Ni (Muster Nr. 2).

Fig. 8. Ni (Muster Nr. 2).

achse oder wenig geneigt dazu sein sollen. Die Schnittlinie der 110 und 111 ist 110 oder 211. In solcher Weise kann die Orientierungsachse mit der einen oder der anderen dieser beiden Richtungen ungefähr zusammenfallen. Wenn man aber die gesamte Anordnung der Maxima berücksichtigt, so muß man die erste Annahme fallen lassen, und es bleibt die Annahme übrig, daß die Rotationsachse der Mikrokristalle

nahe der Richtung, welche durch die Indizes 211 charakterisiert ist, hindurchgeht. Dies ist um so wahrscheinlicher, als die gesamte Anordnung der Beugungsflecken auf dem Röntgenogramm des Nickels ähnlich denen der anderen Metalle (Ag, Al, Cu) ist, welche dieselbe Gitterstruktur aufweisen. [Flächenzentrierter Würfel, in welchem, wie bekannt, als Orientierungsachse auch die Achse (211) dient.]

Am wahrscheinlichsten ist die Annahme, daß die Orientierungsachse in den Ni-Kristallen in der Ebene des rhombischen Dodekaeders (110) liegt, etwas von der Richtung 211 nach der Seite der Würfeldiagonale 111 geneigt. (Die stark ausgezogene Linie der Fig. 9.)

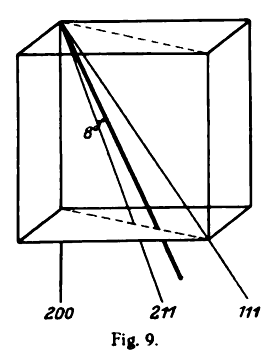


Fig. 9.

Wenn man die Lage der Maxima auf dem Röntgenogramm bestimmt, kann man annähernd auch den Winkel dieser Neigung finden.

Zu einer solchen Berechnung benutzen wir die Lage der Maxima auf zwei Ringen, welche dem Zentralfleck am nächsten liegen und der Reflexion an den Flächen (111) und (200) entsprechen (vgl. Fig. 10). Diese Maxima liegen nicht auf einer Geraden, was der Fall wäre, wenn die Orientierungsachse mit der Richtung 211 zusammenfallen würde. Wenn wir für jedes Paar den Abstand Z von der Äquatorlinie bestimmen und in Form (6) einsetzen und dabei für $\sum h\,h'$ den Wert $4 \begin{pmatrix} 200 & \text{und} & 111 \\ 211 & & 211 \end{pmatrix}$ annehmen, so erhalten wir

$$\sum_{i=3} h_i^2 = 5{,}413_{(111)} \quad \text{und} \quad 6{,}451_{(200)}.$$

Diese Abweichung von der ganzen Zahl 6 $(2^2 + 1^2 + 1^2)$ zeigt, daß der Winkel, welchen die Orientierungsachse mit der Fläche 111 bildet, etwas kleiner, und der Winkel mit der Fläche 200 etwas größer ist als die Winkel zwischen diesen Flächen und der Richtung 211.

Wir wollen die Formel (6) in etwas allgemeinerer Form aufschreiben:

$$\frac{z^2}{R^2 + z^2} = \frac{\lambda^2}{a^2}\,[h_1' \cos\alpha + h_2' \cos\beta + h_3' \cos\gamma]^2. \tag{7}$$

Es bedeuten hier α, β, γ die Winkel, welche die Orientierungsachse mit den Koordinaten bildet. Wir schreiben diese Formel zweimal auf, indem wir die Werte z_{111} und z_{200} und dementsprechend die Indizes $h_1' = 1$; $h_2' = 1$; $h_3' = 1$ und $h_1'' = 2$; $h_2'' = h_3'' = 0$ einsetzen. Wir dividieren diese beiden Gleichungen gliedweise durcheinander, und wenn wir die Relation

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$$

heranziehen und dabei ins Auge fassen, daß in unserem Falle $\cos\beta = \cos\gamma$ ist, so finden wir für α den Wert

$$\alpha = 43^0\,37'.$$

Der Winkel zwischen 211 und 200 ist aber gleich $35^0\,27'$. Es erreicht in solcher Weise die Verrückung der Orientierungsachse in der Rhombendodekaederebene ungefähr 8^0.

Muster Nr. 2. Bei der Zerstreuung der Röntgenstrahlen von der Oberfläche dieses Objekts bekommt man Röntgenogramme, welche gleich-

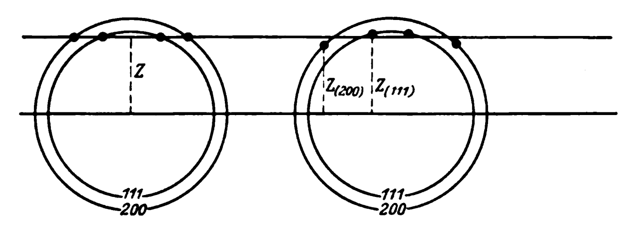


Fig. 10.

artig denjenigen sind, die mit der Ni-Folie mit der eben beschriebenen Struktur erhalten wurden. Das erlaubt den Schluß zu ziehen, daß in den beiden Fällen die Oberflächenschicht dieselbe Kristallstruktur aufweist.

Jedoch zeigen die Röntgenogramme desselben Objekts, welche beim Durchgang des Strahles in senkrechter Richtung zur Plattenoberfläche erhalten werden, ausnahmslos Eigentümlichkeiten, welche annehmen lassen, daß wir es in der Dicke dieses Metalls mit einer sehr eigenartigen Struktur zu tun haben [1]).

Die Störung der regelmäßigen Form der Beugungsringe, welche in einzelnen Fällen sehr scharf angedeutet ist, scheint dafür zu sprechen, daß wir hier überhaupt keine Bedingungen für die Existenz eines normalen Debye-Effekts haben.

Das kann entweder bei den Deformationen vorkommen, welche die regelmäßige Struktur des Raumgitters der Kristallite verzerren, so daß der Grad der Gitterdeformation nicht mehr durch die kristallographischen, sondern durch die mechanischen Faktoren bestimmt wird, oder durch die so weit gehende Kristallitenzerteilung, daß die Regelmäßigkeit der Beugungserscheinung teilweise gestört werden muß.

[1]) In einzelnen Fällen habe ich dieselbe Erscheinung auch für Eisenbleche beobachten können, welche man vor dem Walzen einer Rekristallisation unterworfen hatte.

Die letzte Annahme scheint mir die wahrscheinlichere zu sein. Die obere Grenze der Kriställchengröße bei einem Zerteilungsgrade, wie er beim Walzen stattfindet, kann man gleich 30 bis 50 Å annehmen. Man kann annehmen, daß in einigen Fällen die Kriställchen noch kleiner werden und die Größe von 10 Å und weniger erreichen und mit den Abmessungen des Elementarwürfels vergleichbar werden. (Die Gitterkonstante für Ni ist = 3,52 Å.)

In solcher Weise entsteht sozusagen eine Übergangsform zwischen dem kristallinen und dem amorphen Zustande. Die Beugungsbedingungen sind aber in einem solchen Medium noch ungenügend geklärt.

Molybdän. Molybdän wurde nicht mittels monochromatischer, sondern mittels heterogener Röntgenstrahlen (W Antikathode), untersucht. Da die K-Absorptionsgrenze von Mo (0,618 Å) durch den Bereich des Maximums der weißen Strahlung hindurchgeht, so bekommt man in diesem Falle genügend gute Röntgenogramme. Die Maxima der Röntgenogramme zeigen eine nach der Seite des Zentralfleckes scharf begrenzte Kante. Diese Methode verwendeten seinerzeit Nischikawa und Asahara[1]) und neuerdings Glocker[2]) bei der Untersuchung der Rekristallisationserscheinung im Silber.

Die Interferenzringe des Röntgenogramms erlauben die Gitterkonstante der Mo-Kristalle zu berechnen. Wir bekommen den Wert

$$a = 3{,}130\,\text{Å}$$ [3]).

Weiter finden wir die Orientierungsachse. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 3.

$\Sigma h h'$	z mm	Σh^2
1	5	2,032
2	10,5	1,963
3	17	1,902

Somit stimmt die Struktur des gewalzten Mo mit der Struktur des Eisens überein. Als Orientierungsachse dient auch hier die Richtung (110). Die Würfelfläche ist parallel der Oberfläche gerichtet.

Zusammenfassung. 1. In vorliegender Arbeit wurden die Kristallstrukturen in Fe-, Ni-, und Mo-Walzblechen untersucht.

[1]) Phys. Rev. **15**, 38, 1920.

[2]) ZS. f. Phys. **31**, 386, 1925, Nr. 5/6.

[3]) Hull findet 3,143 Å; Stoll 3,08 Å.

2. Es wurde eine allgemeine Auswertungsmethode der Röntgenogramme bei der Beugung im mikrokristallinischen Medium, welches eine Orientierungsachse hat, angegeben.

3. Es wurde festgestellt, daß die Orientierungsachse in Eisenwalzblechen die 110-Richtung ist.

4. Die Orientierungsachse in den Ni-Kristallen liegt in der Rhombendodekaederebene zwischen den Richtungen 111 und 211, indem sie mit der letzteren Richtung einen Winkel von etwa 8^0 bildet.

5. In einigen Fällen weichen die Röntgenogramme der Walzmetalle von dem üblichen Typus derjenigen des mikrokristallinischen Mediums ab, indem sie entweder auf eine Verzerrung des Raumgitters oder auf eine Grenzzerteilung der Kristallite und auf eine Annäherung zum amorphen Typus hinweisen.

6. Es wurde die Kristallstruktur der Mo-Walzbleche untersucht. Die Orientierungsachse wird durch die Indizes (110) charakterisiert.

Vorliegende Arbeit wurde in Moskau im Röntgenotechnischen Laboratorium des Staatlichen experimentellen elektrotechnischen Instituts ausgeführt. Ich benutze hier die Gelegenheit, dem Herrn Prof. N. E. Uspenski für das Interesse, das er dieser Arbeit gewidmet hat, und für manche Anleitungen während ihrer Ausführung, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Elektrizitätsübergang zwischen Platinelektroden im Vakuum.

Von **Hermann Rohmann** in Hann.-Münden.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1926.)

Die Einsatzfeldstärke für die im Vakuum stattfindende Entladung zwischen Platiniridiumelektroden erreicht Werte unter 20000 Volt/cm durch „Berührungsbehandlung“ der glühenden Elektroden. Die Eigenschaften der Entladung werden näher untersucht.

Bei meiner letzten Untersuchung über den Gegenstand [1]) ergab sich, daß die kritische Feldstärke für das Einsetzen einer Entladung zwischen im Vakuum befindlichen Platinelektroden eine merkwürdige Veränderung erfährt, wenn die Elektroden unter Spannung bei relativ kleinem Vorschaltwiderstand zur Berührung gebracht werden. Nach der Trennung war die kritische Feldstärke wesentlich verkleinert für die bei der Berührung angewandte Stromrichtung, für die entgegengesetzte war sie vergrößert.

In dem l. c. S. 812 angeführten Beispiel sind die Einsatzfeldstärken für auf 800° C erhitztes Platin etwa 130000 Volt/cm vor der Berührung, etwa 80000 bzw. 600000 Volt/cm nach derselben. Bei Zimmertemperatur zeigten die Platinelektroden eine kritische Feldstärke von etwa 500000 Volt/cm. Die angeführten Werte entsprechen einem willkürlich ausgewählten Zustand der Elektroden. Beobachtet wurde z. B. bei kalten Elektroden auch ein Wert von etwa 40000 Volt/cm.

W. Schottky [2]) hat den Wert der kritischen Feldstärke der Metalle in Beziehung gesetzt zu ihrer aus glühelektrischen Erscheinungen bestimmbaren Elektronenaustrittsarbeit. Für Platin ist der Voltbetrag dieser Arbeit etwa fünf. Dafür ergibt sich die „makroskopische“ kritische Feldstärke zu einigen 10 Millionen Volt/cm.

Ein solcher Wert der Einsatzfeldstärke ist des öfteren experimentell gefunden worden. Die sämtlichen oben angeführten Zahlen liegen aber größenordnungsmäßig unter dem theoretischen Werte.

Nun muß für die Berechnung der Einsatzfeldstärke eine etwas willkürliche Annahme gemacht werden über die Rauhigkeit der Metalloberfläche. Die an sich sehr plausible Annahme Schottkys ergibt das Verhältnis der makroskopischen Feldstärke zu ihrem Werte an den

[1]) H. Rohmann, ZS. f. Phys. **36**, 803, 1926.
[2]) W. Schottky, ebenda **14**, 63, 1923.

exponiertesten Stellen der Oberfläche gleich etwa $^1/_{10}$. Wollte man daraufhin die beobachteten kleinen Werte der Einsatzfeldstärke bloß durch verstärkte Rauhigkeit erklären, so müßte man diese von der Art annehmen, daß das Verhältnis der makroskopischen zur maximalen Feldstärke bis unter $^1/_{1000}$ herunterginge. Das würde sehr unwahrscheinliche, vielleicht schon aus Festigkeitsgründen unmögliche Oberflächengestalt bedingen. Wir werden außerdem unten aus den Erscheinungen selber Gründe ziehen können, die darauf hindeuten, daß Veränderungen der Oberflächenform keinen wesentlichen Einfluß haben können.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß R. Suhrmann [1]) bei der Entgasung von Platin eine Abnahme der glühelektrisch bestimmten Austrittsarbeit von 4,987 auf 4,569 Volt gefunden hat (freilich gleichzeitig auch eine Zunahme derselben, wenn er den Wert auf lichtelektrischem Wege bestimmte).

Das Auftreten kleiner kritischer Feldstärken wurde übrigens auch beobachtet unter Bedingungen, die es weniger als die Berührungsbehandlung glühender Elektroden nahelegen, an eine Veränderung der Oberflächengestalt zu denken. Ich hatte schon in einer früheren Arbeit [2]) bei kalten Metallelektroden und bei sehr kleinen Berührungsströmen eine im Laufe längerer Beobachtung eintretende erhebliche Herabsetzung der kritischen Feldstärke gefunden. Seither haben, worauf Herr Schottky mich freundlichst aufmerksam machte, auch Untersuchungen, bei denen keine Berührung der Elektroden verwandt wurde, „zu kleine“ Einsatzfeldstärken ergeben [3]).

Ich habe nun versucht, die Wirkung der Berührungsbehandlung etwas näher zu studieren, zunächst mit dem Ziel, eine untere Grenze der kritischen Feldstärke zu erreichen und womöglich das Labile, das der Erscheinung anhaftet, zu beseitigen.

Für diese Untersuchung habe ich an Stelle der vorher benutzten Apparatur mit Torsionsmikrometer eine neue Anordnung verwandt, bei der eine Elektrode mit einer in die Apparatwandung eingesetzten Membran verbunden und so durch eine Mikrometerschraube verhältnismäßig grob verstellbar gemacht war. Ein Skalenteil der Schraubentrommel entsprach 0,0033 mm Elektrodenverschiebung. Es konnten Entfernungen bis zu 1 mm eingestellt werden. Die Apparatur war wieder in weich gelötetem

[1]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **13**, 17, 1923.
[2]) H. Rohmann, ebenda **31**, 322, 1925.
[3]) R. A. Millikan und C. F. Eyring, Phys. Rev. **27**, 51, 1926; Res. Staff Gen. El. Co. Phil. Mag. (7) **1**, 609, 1926.



Messing mit Schliffen ausgeführt; die Isolationen bestanden aus Bernstein und waren in solchen Dimensionen gehalten, daß eine Spannung von 5000 Volt zwischen den Elektroden angelegt werden konnte. Dämpfe wurden mit flüssiger Luft oder mit fester Kohlensäure ausgefroren. Das erreichte Vakuum war etwa 10^{-5} mm und war also besser als bei meinen vorigen Versuchen.

Als Elektrodenmaterial wurde der schon früher untersuchte Platin-iridiumdraht mit 10 Proz. Iridium von 0,04 mm Durchmesser verwandt. Beide Elektrodendrähte waren als Kreisbögen von 5 mm Länge und 0,5 mm Höhe in flache Messingarmaturen eingespannt. Die Ebenen der Bögen waren rechtwinklig gekreuzt. Da im Gegensatz zu meinen früheren Untersuchungen meist Elektrodenabstände eingestellt wurden, die groß gegen den Drahtdurchmesser waren, wird das elektrische Feld der Anordnung schwer übersehbar. Insbesondere ist die Feldstärke nicht mehr einfach dem reziproken Abstand proportional zu setzen. Eine Bestimmung der in Betracht kommenden Werte gelingt zwar auf dem unten angegebenen Wege, doch wäre es natürlich zweckmäßiger gewesen, als Elektroden schwach gekrümmte Folien zu verwenden. Ich mußte davon absehen, da in meiner Arbeitsstätte zurzeit noch die Beschaffung des Akkumulatoren-Heizstroms für die dünnen Elektrodendrähte ihre Schwierigkeiten hat.

Als Spannungsquelle benutzte ich bis 320 Volt Hochspannungsakkumulatoren, für höhere Spannungen transformierten Wechselstrom unter Vorschaltung eines rotierenden Gleichrichters.

In den Entladungsstromkreis wurden elektrolytische Widerstände ($5 \cdot 10^{11}$ und $4 \cdot 10^{9}$ Ohm) oder Silitwiderstände (10^{7} und 10^{6} Ohm) eingefügt. Der Strom wurde gemessen entweder durch ein Drehspulgalvanometer, das $3 \cdot 10^{-9}$ Amp. für einen Skalenteil Ausschlag anzeigte, oder durch ein den Widerständen parallel geschaltetes Wilsonsches Goldblattelektrometer von 1 Volt Angabe.

Entsprechend den früheren Ergebnissen wurde beobachtet, daß frisch eingesetzte Elektrodendrähte, die nur kurze Zeit bis zum Verschwinden der positiven Emission ausgeglüht waren, bei beispielsweise 240 Volt Batteriespannung und bei etwa 800° C bloß auf Entfernungen innerhalb eines Mikrometerintervalls Strom ergaben, also bei Feldstärken über 800000 Volt/cm. Berührung der Elektroden bei 10^{7} oder 10^{6} Ohm Widerstand änderte daran nichts. Nach 24 stündigem Ausglühen auf 1400° C dagegen tritt nach einer Berührung Strom auf größere Entfernungen auf; zunächst etwa bis auf fünf bis zehn Mikrometerintervalle;

nicht ganz regelmäßig und nicht ganz sicher, aber stets herstellbar durch Wiederholung der Berührung. Die kritische Feldstärke beträgt gegen 100000 Volt/cm.

Das Auseinanderziehen der Elektroden hatte ich früher immer recht langsam vorgenommen, da dann die damals untersuchte Unipolarität am stärksten hervortrat. Wenn man die zur Berührung gebrachten Elektroden schnell so weit auseinanderzieht, daß der Strom fast Null geworden ist, so bemerkt man, daß er im allgemeinen von selbst wieder anwächst, daß also die kritische Feldstärke noch eine Zeitlang abnimmt. Das Anwachsen des Stromes geht oft nicht ganz stetig vor sich, es ist öfter von Sprüngen oder auch von Rückgängen unterbrochen und hört etwa in Bruchteilen einer Minute auf. Nach dem Konstantwerden des Stromes hat die Entladungsstrecke die früher beschriebenen Eigenschaften. Nach längerem, mehrtägigem und mehrwöchigem Ausglühen der Elektroden wird die durchschnittliche Dauer des geschilderten Anwachsens des Stromes nach der Berührung immer größer. Sie erreicht z. B. Viertelstunden und mehr. Dabei werden gleichzeitig Zustände mit immer kleinerer kritischer Feldstärke erreicht, anscheinend am sichersten und am schnellsten dann, wenn man die Entfernung immer so nachreguliert, daß der Strom eben am Verschwinden ist, oder wenn man durch hohen Widerstand dafür sorgt, daß er klein bleibt.

Ein so erreichter Zustand mit beispielsweise 20000 Volt/cm Einsatzfeldstärke kann dann stundenlang, auch tagelang bestehen bleiben, und man kann in ihm durchaus reproduzierbare Messungen, wie die unten angeführten, vornehmen. Aber früher oder später verwandelt er sich ohne beabsichtigte Einwirkung wieder zurück in einen Zustand mit mittlerer Einsatzfeldstärke. Um den vorherigen Zustand schnell wieder herzustellen, muß man dann eine Berührung vornehmen. Es genügt auch oft, die Feldstärke durch Abstandsverminderung oder Spannungserhöhung nur relativ wenig zu erhöhen; dann entwickelt sich, allerdings wesentlich langsamer als nach einer Berührung, der Zustand mit kleiner kritischer Feldstärke wieder.

Die Rückverwandlung des Zustandes mit kleiner Einsatzfeldstärke in den mit mittlerer kann man willkürlich eintreten lassen, wenn man durch Entfernungsverringerung oder durch Spannungserhöhung den Strom über etwa 10^{-7} Amp. steigert. Sie tritt dagegen nicht auf, wenn man die Elektroden einander bis auf Bruchteile des Mikrometerintervalls nähert und dabei durch Spannungsverminderung dafür sorgt, daß der Strom keine hohen Werte erreicht.

Weiter tritt die Rückverwandlung dann ein, wenn man die Spannung an der Entladungsstrecke für kurze Zeit kommutiert. Sie tritt nicht ein, wenn man die Spannung längere Zeit auf dem halben Wert der zur eingestellten Entfernung gehörigen Einsatzspannung beläßt. Das völlige Abschalten der Spannung hat häufiger die Vergrößerung der Einsatzfeldstärke zur Folge, aber nicht mit der Sicherheit, wie die Spannungsumkehr.

Aus der Tatsache, daß bei verschwindendem Strom der Zustand mit kleiner Einsatzfeldstärke lange Zeit beständig ist, daß er aber vernichtet wird durch kurze Spannungsumkehr, bei der der absolute Wert der Feldstärke sich gleich bleibt, muß man den Schluß ziehen, daß es sich bei der Rückverwandlung nicht um das Abreißen von Spitzen und Härchen von der einen Oberfläche handeln kann und daß also der ganze Zustand auch nicht durch die Oberflächenform bedingt sein kann.

Die Höhe des Vakuums sowie die Langsamigkeit, mit der die beobachteten Ströme entstehen, schließen es aus, daß es sich hier um Vorgänge nach Art von Gasentladungen oder Lichtbogen handelt. Das letzte Argument spricht auch gegen einen Mechanismus des Stromtransportes, bei dem die Röntgenstrahlung der an der Anode abgebremsten Elektronen hinreicht, um an der Kathode die gleiche Zahl neuer Träger auszulösen.

Man muß also wohl die Ursache für die Abnahme der kritischen Feldstärke in Änderungen der Eigenschaften der Atome suchen, die an der Metalloberfläche liegen.

Verunreinigungen der Oberfläche, fremde Atome, die durch die Berührungsbehandlung an die Oberfläche kommen, sind kaum anzunehmen, zumal der Effekt erst nach längerer Glühdauer hervortritt. Auch sprechen dagegen die unten angeführten Versuche, die für absichtlich eingeführten Wasserdampf einen hemmenden Einfluß, für Natriumdampf keine Einwirkung ergeben.

Man wird also dazu geführt, anzunehmen, daß die „reinen“ Metallatome entweder an sich eine sehr kleine Austrittsarbeit haben, oder daß sie durch die Berührungsbehandlung in einen „angeregten“ Zustand kommen, der sich im Felde erhält und eventuell noch verstärkt. Dieser Anregungszustand müßte bestehen bleiben, trotzdem die Elektronen der Atome immer wieder abgezogen und durch neue, aus dem Metallinnern kommende, ersetzt werden. Bei einer gewissen mittleren Stärke müßte der angeregte Zustand ziemlich stabil sein, oder er müßte sich bei Feldstärken von 100000 Volt/cm schnell wieder einstellen. Sein Zustandekommen in großer Stärke müßte dagegen die hohen Feldstärken erfordern, die auftreten, wenn die Berührung getrennt wird.

Auf die Frage, ob ein Minimalwert der kritischen Feldstärke existiert, geben meine Versuche bisher keine eindeutige Antwort. Nach sechswöchigem Ausglühen desselben Elektrodenpaares waren Einsatzfeldstärken von 20 000 Volt/cm ziemlich sicher herstellbar und erhielten sich oft über viele Stunden. Einsatzfeldstärken von 10 000 Volt/cm wurden auch erreicht, sie waren aber nicht mit Sicherheit herzustellen und nicht für so lange Zeit, daß Messungen ausgeführt werden konnten.

Es sei hierzu noch bemerkt, daß die Anwendung hoher Spannungen — bis zu 5000 Volt — auf die Entladungsstrecke und das dabei mögliche Durchschicken von relativ großen Entladungsströmen bis zum

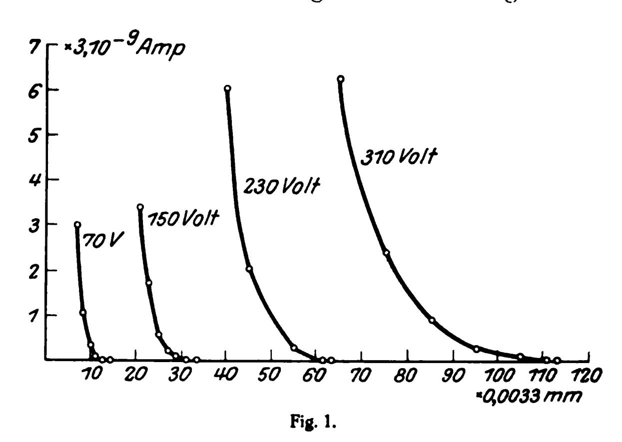


Fig. 1.

Glühen der ungeheizten Elektrodendrähte nur mittlere oder hohe Einsatzfeldstärken von einigen 100 000 Volt/cm liefert.

Um nun die Entladungserscheinung bei dem kleinsten Wert der Einsatzfeldstärke, mit dem noch gut zu arbeiten war, des näheren zu charakterisieren, führe ich in Fig. 1 Messungen des Entladungsstromes an, die bei festen Werten der Batteriespannung für variablen Elektrodenabstand erhalten wurden. Fig. 2 stellt für den gleichen Elektrodenzustand den Strom bei gewissen Werten des Abstandes als Funktion der Batteriespannung dar. Das Unverändertbleiben des Elektrodenzustandes wurde während und nach der Ausführung des ganzen Messungssatzes durch Einstellung gleicher Werte der Variablen kontrolliert. Die Temperatur beider Elektroden war etwa 800° C. Der Widerstand im Stromkreise betrug 10^7 Ohm. Die Ströme sind mit dem Galvanometer gemessen.

Im Gegensatz zu den in der vorigen Arbeit für einen Zustand mittlerer Einsatzfeldstärke mitgeteilten Stromkurven ist eine ausgeprägte Hysteresis nicht vorhanden.

Aus den Figuren erhellt deutlich, daß die Kurven die Abszissenachse unter Winkeln treffen, die von Null verschieden sind, daß es also gut definierte Einsatzfeldstärken gibt. Ich habe diese Tatsache, wie schon früher, des öfteren kontrolliert durch Beobachtungen mit dem Elektrometer bei großem oder bei ausgeschaltetem Vorschaltwiderstand. Wenig unterhalb der kritischen Werte der Feldstärke isoliert die Entladungsstrecke vollkommen. Entsprechend wird auch die Einsatzstelle des Stromes merklich gleich bestimmt, wenn die Stromangabe der Anzeigeinstrumente zwischen 0 und 10^{-9} Amp. liegt.

Ich möchte diese Tatsache betonen im Hinblick auf die Kurven, die Herr F. Rother einer soeben veröffentlichten vorläufigen Mitteilung[1]) beigefügt hat. Die dort dargestellten Stromkurven scheinen sich der Abszissenachse asymptotisch zu nähern. Das würde an sich ein Zeichen dafür sein, daß Herr Rother kleine Einsatzfeldstärken hergestellt hat. Wenn dem so ist, so wird dann aber seine Bemerkung über die hohen Feldstärken, die für den Äonaeffekt erforderlich seien, unverständlich.

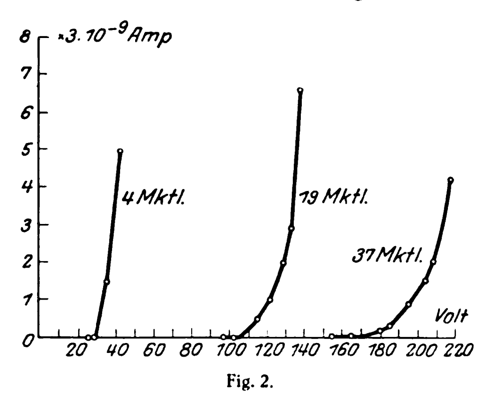


Fig. 2.

Aus den in Fig. 1 u. 2 wiedergegebenen Messungen kann man wegen der ungünstigen Elektrodenanordnung auf die Einsatzfeldstärken direkt nur qualitativ schließen. Man kann aber genauere Werte auf folgende Weise ermitteln und damit gleichzeitig eine Art von Eichung der Anordnung erhalten.

Der maximale Wert der Feldstärke, der an der Oberfläche der Kathode auftritt, wird sich aus der Spannung V und dem Abstand x bestimmen als $E = V/f(x)$, wo für kleine Werte von x wird $f(x) = x$. Für jedes Einsetzen des Stromes bei dem ganzen Messungssatz wird nun E einen bestimmten Wert E_0 haben. Trägt man also in Fig. 3 die zu den Einsatzstellen gehörigen Werte von V und x graphisch auf, so stellt die entstehende Kurve die mit E_0 multiplizierte Funktion $f(x)$ dar. E_0 ergibt sich als Richtungskoeffizient der Tangente, die man im Koordinatenursprung an die Kurve legt. Bei Vergleichung von Messungs-

[1]) Physik. ZS. 27, 471, 1926.

sätzen, die für verschiedene Einsatzfeldstärken aufgenommen wurden, habe ich ziemlich übereinstimmende Kurven für $f(x)$ erhalten.

Für den Messungssatz von Fig. 1 und 2 ergibt sich so die kritische Feldstärke zu etwa 18000 Volt/cm.

Um den Einfluß der Elektrodentemperatur auf die Entladungserscheinung zu zeigen, sind in Fig. 4 Stromkurven dargestellt für den konstanten Abstand von 100 Mikrometerintervallen und für Temperaturen von 1200, 1100, 1000 und 800° C. Die Temperatur wurde für beide Elektrodendrähte jeweils gleich eingestellt. Die Abstandsänderung, die durch die Ausdehnung der Elektroden bei verschiedenen Temperaturen herbeigeführt wird, war durch Beobachtung bei metallischer Berührung bestimmt und wurde an der Mikrometerschraube nachreguliert.

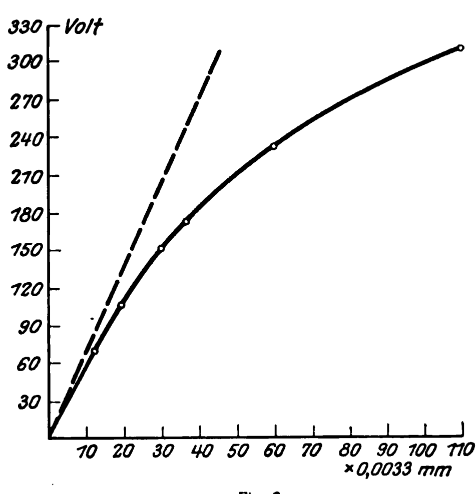


Fig. 3.

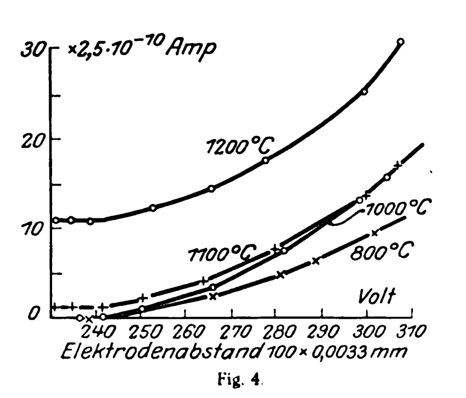


Fig. 4.

Für alle angeführten Temperaturen ist die Einsatzspannung merklich die gleiche; auch für 1200°, wo der spontane Glühelektronenstrom schon verhältnismäßig stark ist.

Wegen einer unbeabsichtigt eingetretenen Veränderung des Elektrodenzustandes konnten die Aufnahmen der Fig. 4 nicht nach niedrigeren Temperaturen zu fortgesetzt werden. Es wurde daher ein ähnlicher Zustand hergestellt und bei 90 Mikrometerintervallen die Fig. 5 aufgenommen. Für 1000° und für 500° C sind die Einsatzspannungen gleich; für Zimmertemperatur ergibt sich ein etwas höherer Wert.

Dazu ist zu bemerken, daß der bei höheren Temperaturen recht konstante Entladungsstrom für Temperaturen unter etwa 200° C unruhig zu werden beginnt und schnelle Schwankungen aufweist. Dabei kommt es nur auf die Temperatur der Kathode an. Wenn bloß die Anode unter 200° C abgekühlt wird, so bleibt der stetige Charakter des Entladungsstroms unverändert. (Man kann das als ein Kriterium ansehen dafür, daß es sich um eine Elektronenentladung handelt.) Wie schon in der vorigen Arbeit angeführt, erhöhen die kalten Elektroden ihre Einsatzfeldstärken in kurzer Zeit. Die Messung ergibt um so größere Werte, je mehr Zeit man nach dem Ausschalten des Heizstromes vergehen läßt. Man wird also aus Fig. 4 und 5 den Schluß ziehen, daß der Wert der kleinen kritischen Feldstärken in dem Intervall von 20 bis 1200° C von der Temperatur im wesentlichen unabhängig ist.

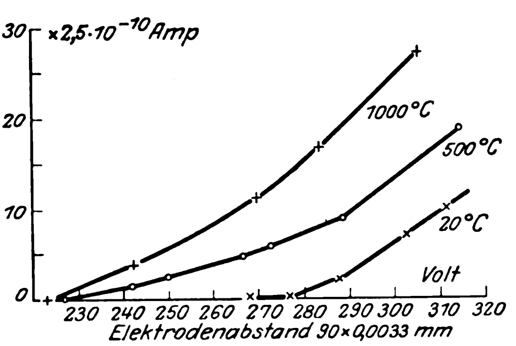


Fig. 5.

Die an den kalten Elektroden sehr auffällige schnelle Rückverwandlung der Einsatzfeldstärken von kleinen zu sehr großen Werten läßt sich zwanglos deuten als die Folge der Wiederabsorption derjenigen Verunreinigungen des Metalles, deren vorherige Wegschaffung durch Glühen das Zustandekommen des Effekts ermöglicht. Was die Einwirkung einer Gasatmosphäre auf die Entladungserscheinung betrifft, so hatte ich früher gefunden, daß Einlassen von Luft oder Wasserstoff den Zustand größter kritischer Feldstärke ziemlich momentan herbeiführt. Die eingelassenen Gase waren damals aber nicht besonders getrocknet worden.

Ich habe jetzt in die Apparatur Wasserstoff eingeführt, der aus einem Stückchen Natrium durch Wasserdampf entwickelt war und der längere Zeit mit dem überschüssigen Natrium in Berührung geblieben war. Durch diesen Wasserstoff erlitt die Entladungserscheinung bei Spannungen um 200 Volt auch bei etwa 0,3 mm Gasdruck gar keine Veränderung. Im Gegenteil, es schien der Zustand kleiner Einsatzfeldstärke eher stabiler zu werden. Die Berührungsbehandlung konnte in der Gasatmosphäre mit demselben Erfolg durchgeführt werden, wie im Vakuum.

Feuchter Wasserstoff dagegen und feuchte Luft setzten die Einsatzfeldstärke sofort auf einen sehr hohen Wert herauf. Die Beseitigung ihrer Einwirkungen erfordert längeres Evakuieren und Glühen.

Man wird demnach kaum fehlgehen, wenn man den Grund für die bisher beobachtete Labilität des ganzen Effektes in der noch nicht ausreichenden Höhe des Vakuums, speziell in der Abgabe von Wasserdämpfen aus den nicht ausglühbaren Apparatwandungen sucht. Bei erhitzten Elektroden tritt verständlicherweise der Einfluß des schlechten Vakuums zurück.

Zu der Frage, ob der Zustand kleiner Einsatzfeldstärke durch Verunreinigungen der Metalloberfläche hervorgebracht sein könne, habe ich noch folgendes Versuchsergebnis anzuführen. An die Apparatur wurde ein außen zugeschmolzenes Glasröhrchen so angefügt, daß es auf die Elektroden zu gerichtet war. In dem Röhrchen befand sich ein Stück metallischen Natriums, das nach Erreichung eines guten Vakuums erhitzt und langsam verdampft wurde, so daß sicherlich Natrium in ziemlicher Menge auf die Elektroden kam. Es war aber dabei keinerlei Einwirkung auf die Entladungserscheinung zu bemerken, wenn die Elektroden auf 800° C gehalten wurden. Wenn dieselben während der Verdampfung kalt waren, dann traten unregelmäßige Änderungen ein, die aber beim Glühen gleich verschwanden.

Ich habe diese Versuche mit Natriumdampf noch in anderer Weise als Vorversuch nach folgender Überlegung zu führen versucht. Wenn „reine“ Metallatome eine sehr kleine kritische Feldstärke haben, so müßte es gelingen, die zweifellos reinen Atome des Natriums im Felde von Metallelektroden, die sich im Zustande hoher Einsatzfeldstärke befinden, zu zerreißen. Es ist mir nicht geglückt, in der benutzten Anordnung am Entladungsstrom oder an einer Elektrodenveränderung den fraglichen Effekt zu finden. Doch will das wenig besagen, da die Elektrodenanordnung für den Zweck so ungünstig wie nur möglich war, und es ist notwendig, die Versuche unter besser gewählten Bedingungen fortzusetzen.

Zur Ausführung der vorliegenden Untersuchung habe ich Mittel benutzt, die mir vom Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft freundlichst bewilligt waren, und für die ich an dieser Stelle bestens danken möchte.

Phys. Inst. d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden, 10. August 1926.

Neue Reststrahlen und Oberschwingungen von Reststrahlen.

Von **O. Reinkober** in Greifswald.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1926.)

Als neue Reststrahlenwellenlänge wird für Rubidiumchlorid 74 μ angegeben. — Bei Lithiumfluorid wird ein den Reststrahlen entsprechendes Reflexionsgebiet bei 17,1 μ gefunden, ferner werden mehrere Oberschwingungen festgestellt. — Die Absorptionswellenlängen von Sylvin im kurzwelligen Ultrarot werden neu zu 3,20 und 6,90 μ festgestellt.

Von den bisher bekannten Reststrahlenwellenlängen entfällt etwa die Hälfte auf Substanzen von gleichem molekularen Aufbau, nämlich Metallhalogenide, und zwar sind hier am eingehendsten die Chloride untersucht. Sucht man nach einem Zusammenhange zwischen den Reststrahlenwellenlängen und den innermolekularen Verhältnissen, d. h. in erster Linie dem Atomgewicht des Kations, so haben wir bei den Chloriden, abgesehen von den Metallen kleinen Atomgewichts, genügend Punkte zur Verfügung, um einen solchen Zusammenhang durch ein Diagramm festzulegen, wie es in Fig. 1 gegeben ist. In die dort eingezeichnete Chloridkurve lassen sich auch die dreiatomigen Verbindungen $HgCl_2$ und $PbCl_2$ mit ihren Reststrahlenwellenlängen 95 bzw. 91 μ innerhalb der Genauigkeit dieser Wellenlängen unterbringen. Der Wert für Kalomel (Hg_2Cl_2) mit 99 μ liegt ebenfalls im Verlauf des Kurvenzuges, wenn man ihn für das Atomgewicht 402 (Hg_2) aufträgt.

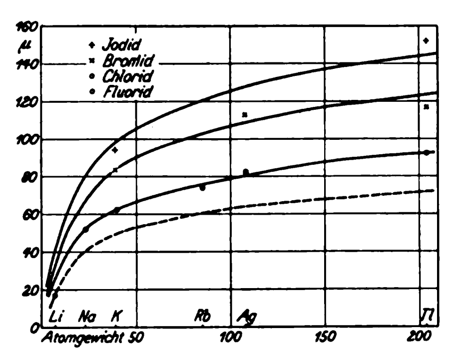


Fig. 1. Reststrahlenwellenlängen.

Zur weiteren Kontrolle des Kurvenverlaufs diente die Neubestimmung der Reststrahlenwellenlänge von Rubidiumchlorid. Die Messung dieser Wellenlänge geschah mit Hilfe eines lichtstarken Spiegelspektrometers mit einem Gitter aus Kupferdraht von 0,5 mm Durchmesser und Radiomikrometer. Als Strahlungsquelle diente ein freibrennender Nernstfaden, der von einem Hohlspiegel über drei spiegelnde Rubidiumchloridflächen auf dem ersten Spalte des Spektrometers abgebildet wurde. Alle Elemente des Strahlenganges bis zum Gitter einschließlich waren auf einer gemeinsamen Grundplatte montiert, die meßbar um die Spektrometerachse gedreht

wurde. Die maximalen Ausschläge des Radiomikrometers betrugen bei 3 mm Spaltbreite in den beiden Bildern erster Ordnung etwa 4 mm. Die Spiegel aus dem zu untersuchenden Material wurden durch Pressen der pulverisierten Kristalle unter etwa 2000 Atmosphären Druck und Polieren der Oberfläche der dabei entstehenden Platten von 5 bis 8 cm Durchmesser hergestellt.

Als Wellenlänge für die Reststrahlen von Rubidiumchlorid ergab sich aus mehreren gut übereinstimmenden Messungen $74\,\mu$[1]). Wie Fig. 1 zeigt, paßt sich dieser Wert ausgezeichnet dem schon durch die übrigen Reststrahlen festgelegten Kurvenzuge ein.

Für die entsprechenden Kurven der Jodide und Bromide stehen weniger Punkte zur Verfügung, und zwar für die erstere 2, für letztere 3 Werte. Reststrahlen von Fluoriden waren bisher überhaupt nicht bekannt. Wenn man aber für jede der übrigen Gruppen einen dem der Chloride ähnlichen Verlauf annimmt, lassen sich durch die wenigen bekannten Punkte der ersteren ausgleichende Kurven legen. Unsicher bleibt zunächst noch der Kurvenverlauf im Gebiet kleiner Molekulargewichte. Als Anhalt für den angenäherten Verlauf kann man die Annahme heranziehen, daß die Absorptionsgebiete der festen Wasserstoffhalogenide, die den Reststrahlen der übrigen Kristalle entsprechen, sich nicht sehr weit von den Oszillationsfrequenzen der gasförmigen Substanzen entfernen, eine Annahme, zu der man in Analogie zu anderen Substanzen, wie z. B. Wasser, wohl berechtigt ist. Die Oszillationsfrequenzen der Gasmoleküle liegen bekanntlich im Gebiete von einigen μ, so daß also nach links ein steiler Abfall der Reststrahlenkurven zu erwarten ist.

Der experimentellen Prüfung dieser Erwartung stellen sich zum Teil Schwierigkeiten in den Weg, da die in erster Linie hierfür in Betracht kommenden Lithiumsalze im allgemeinen hygroskopisch sind. Geeignet ist jedoch Lithiumfluorid, aus dem sich durch Pressen und Polieren geeignete Spiegel herstellen ließen, die sich ohne besondere Vorsichtsmaßregeln an freier Luft über lange Zeiten unverändert erhielten. Wie aus dem vermuteten Kurvenverlauf zu ersehen war, sollte außerdem die für dieses Salz zu erwartende Wellenlänge der Eigenfrequenz in einem Gebiete liegen, das noch mit dem Prismenspektrometer zugänglich ist. Auf Grund dieser Überlegungen wurde das Reflexions- und Absorptionsspektrum im Gebiete von 1 bis $22\,\mu$ näher untersucht.

---

[1]) Die Messungen wurden im hiesigen Institut von Frl. Dr. Else Koch ausgeführt.



Die Messungen der Reflexion und Durchlässigkeit wurden mit einem lichtstarken Spiegelspektrometer und Thermosäule (Galvanometer von $6 . 10^{-9}$ Volt für den kleinsten sicher ablesbaren Skalenteil) ausgeführt. Von Prismen wurde ein Steinsalzprisma von $85 . 60 \text{mm}^2$ Seitenfläche und ein kleineres Sylvinprisma von $35 . 30 \text{mm}^2$ Fläche verwendet[1]).

Wie erwartet, zeigt das Lithiumfluorid in dem noch mit dem Spektrometer zugänglichen Bereich ein besonders ausgeprägtes Reflexionsgebiet, das sich von 14,5 bis zu etwa 19,5 μ erstreckt (Fig. 2). Die Reflexion setzt bei den kürzeren Wellen in steilem Verlauf der Kurve ein, während der Abfall auf der langwelligeren Seite bedeutend flacher ist. Allerdings erscheint es nicht ausgeschlossen, daß dieser flachere Abfall infolge der in diesem Gebiet schon recht kleinen Intensität und der nicht ganz zu vermeidenden verunreinigenden Strahlung nicht ganz der Wirklichkeit

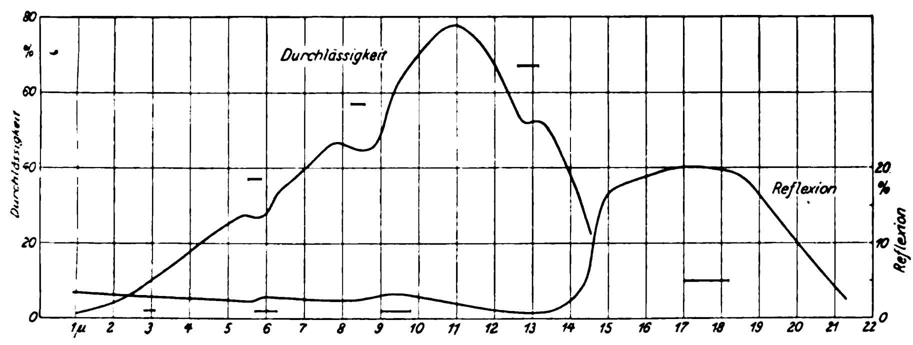


Fig. 2. Reflexion und Durchlässigkeit von Lithiumfluorid.

entspricht und tatsächlich steiler verläuft, so daß das Reflexionsgebiet einigermaßen symmetrische Gestalt aufweisen würde. Die in den einzelnen Spektralbereichen benutzten Spaltbreiten sind in der Figur durch wagerechte Striche markiert; in dem Gebiet über 14 μ sind die zur Berechnung der Kurve benutzten Galvanometerausschläge auf unendlich kleine Spaltbreite korrigiert. Als Schwerlinie des den Reststrahlen entsprechenden Reflexionskomplexes kann man 17,1 μ annehmen. Daß wir hier das Reststrahlengebiet als einen verhältnismäßig breiten Komplex finden, überrascht nicht, wenn man die relative Breite der mit dem Gitterspektrometer untersuchten Reststrahlengebiete zum Vergleich heranzieht. Mit dieser Wellenlänge der Eigenfrequenz eines Fluorids läßt sich die „Reststrahlenkurve“

---

[1]) Den ausgezeichnet klaren Kristall für das Sylvinprisma hatte Herr Prof. v. **Wolff** in Halle freundlichst zur Verfügung gestellt, dem auch an dieser Stelle für sein Entgegenkommen gedankt sei.

dieser Gruppe unter den oben gemachten Annahmen wenigstens angenähert festlegen, so daß man damit einen Anhalt hat, in welchen Gegenden weitere Reststrahlen zu suchen sind.

Wie Fig. 2 zeigt, ist der Verlauf der Reflexionskurve von Lithiumfluorid unterhalb des Hauptreflexionsgebietes durchaus kein ganz glatter, sondern er weist zwei schwache, aber doch sicher nachgewiesene Maxima auf bei 6,0 μ und 9,3 μ, die wohl als Oberschwingungen der Grundschwingung von 17,1 μ zu deuten sind.

Um die Wellenlängen, welche aus den schwachen Erhebungen der Reflexionskurve nur ungenau zu entnehmen sind, mit größerer Sicherheit festzustellen, wurde statt der Reflexions- die empfindlichere Absorptionsmethode herangezogen. Die hierfür erforderlichen sehr dünnen Schichten der absorbierenden Substanz wurden nach einem früheren Vorschlage des Verfassers[1]) dadurch hergestellt, daß diese in mikrokristallinem Zustande auf eine geeignete Trägerplatte niedergeschlagen wird, wobei sich die Stärke der Schicht leicht in den geeigneten Grenzen regulieren läßt. Da sich Lithiumchlorid für die früher benutzte Methode des Aufsublimierens nicht recht eignet, wurde das Salz fein gepulvert und in Äthyläther aufgeschwemmt. Die gröberen Teilchen setzen sich dabei schnell auf dem Boden des Gefäßes ab, so daß nur die feinsten Kriställchen in der Flüssigkeit suspendiert bleiben. Diese wird nun in einer Kristallisierschale über die Trägerplatte (Sylvin) geschichtet, so daß sich bei ruhigem Stehen der Schale die suspendierte Substanz während des Verdampfens der Flüssigkeit in sehr schön gleichmäßiger Schicht auf der Platte absetzt; die geeignete Dicke der Schicht läßt sich leicht durch einiges Probieren erzielen. Messungen von Absorptionskoeffizienten lassen sich an solchen Schichten natürlich nicht ausführen, da wir es nicht mit einer in ihrer ganzen Dicke homogenen Schicht zu tun haben. Wo es aber, wie hier, nur auf die Wellenlängen der Absorptionslinien oder Banden ankommt, erfüllt die Methode ihren Zweck.

Ein so gewonnenes Absorptionsspektrum zeigt die zweite Kurve der Fig. 2. Der gleichmäßige Abfall der Kurve von 11 bis 1 μ, der durch die Struktur der absorbierenden Schicht bedingt ist, wird durch zwei Minima der Durchlässigkeit unterbrochen, die bei 5,8 und 8,6 μ liegen und den beiden Maximis der Reflexionskurve entsprechen; der verhältnismäßig große Unterschied in den beiderseitigen Wellenlängen, der wenigstens bei der größeren von ihnen auftritt, ist wohl im wesent-

[1]) O. Reinkober, ZS. f. Phys. 5, 192, 1921.

lichen auf die bei Aufnahme der Reflexionskurve nötige große Spaltbreite zurückzuführen. Maxima von der flachen, sprunghaften Form, wie die der Reflexionskurve an den beiden selektiven Stellen, verschieben sich mit Verkleinerung der Spaltbreite stark nach kürzeren Wellen.

Der Verlauf der Durchlässigkeit zeigt auch oberhalb von 11 μ einen steilen Abfall, der schon dem Reflexionsgebiet bei 17,1 μ entspricht und ebenso wie bei anderen Reststrahlensubstanzen bei bedeutend kürzeren Wellenlängen einsetzt, als das Reflexionsgebiet selbst. Auf der anderen Seite des letzteren ließ sich die Durchlässigkeit nicht weiter verfolgen, da hier schon das Absorptionsgebiet der Prismensubstanz beginnt. Der Abfall der Durchlässigkeit ist kein ganz gleichmäßiger, sondern wird durch ein weiteres Minimum, also ein Absorptionsgebiet, bei 12,85 μ unterbrochen. Daß dieses Gebiet sich in der Reflexionskurve bemerkbar macht, ist wegen der geringen Intensität nicht zu erwarten. Die nach der Absorptionsmethode bestimmten Wellenlängen lassen die beiden Schwingungen bei 8,6 und 5,8 μ als Oktave und Duodezime der Grundschwingung bei 17,1 μ erkennen, und zwar liegen die Abweichungeu von den ganzzahlig aus der Grundschwingung berechneten Wellenlängen innerhalb der Genauigkeit, mit der die Wellenlängen aus der Kurve entnommen werden können ($8{,}6 \cdot 2 = 17{,}2\,\mu$ und $5{,}8 \cdot 3 = 17{,}4\,\mu$). Die Frequenzen der Grundschwingung und der bei 12,85 μ stehen genau im Verhältnis 3 : 4.

Auffällig ist, daß dieses der Eigenfrequenz entsprechende Reflexionsgebiet nur ein Reflexionsvermögen von 20 Proz. aufweist. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß diese Zahl etwas zu niedrig ist, da die benutzte Oberfläche auch für die vorliegende Wellenlänge noch keinen vollkommenen Spiegel darstellte. Daß wir es bei der Wellenlänge von 17,1 μ tatsächlich mit der Grundfrequenz zu tun haben, geht auch daraus hervor, daß, wenn wir dieses Reflexionsgebiet entweder mit der mittleren Wellenlänge 17,1 μ oder etwa komplex mit z. B. 15 und 18 μ als Oberschwingungen einer bei längeren Wellen gelegenen Grundschwingung annehmen, diese bei so großen Wellenlängen liegen müßten, daß dies nach den Beziehungen der Fig. 1 ausgeschlossen erscheint.

Absorptionsgebiete bei anderen Reststrahlensubstanzen außerhalb der Hauptschwingung fanden sich bisher nur beim Sylvin, für das von Rubens[1]) im kurzwelligen Ultrarot scharfe selektive Absorption bei 3,23 und 7,23 μ gefunden wurde. Die nähere Untersuchung des Absorptions-

[1]) H. Rubens, Wied. Ann. 53, 285, 1894.

spektrums eines etwa 6 mm starken, klaren, frisch hergestellten Spaltstückes von Sylvin ergab den in Fig. 3 dargestellten Verlauf der Durchlässigkeit. Es sind zwei starke Absorptionsgebiete bei 3,20 und 6,90 μ zu beobachten. Die große Abweichung der letzten Zahl gegenüber dem von Rubens angegebenen Werte ist dadurch zu erklären, daß seit den damaligen Messungen unsere Kenntnis der Dispersion der verwendeten Prismensubstanzen verbessert worden ist. Die hier gefundenen Werte sind auf einige Hundertstel μ genau. Möglicherweise sind auch noch weitere selektive Stellen bei etwa 10,3 μ, 8,9 μ und 5,2 μ vorhanden, die aber, nur durch kleine Unregelmäßigkeiten der Kurve angedeutet, nicht als sicher festgestellt gelten können. Hierzu wären starke Schichten klaren Sylvins erforderlich, die hier zurzeit nicht zur Verfügung stehen. Die beiden intensiven Banden machen sich auch in dem durch ein Sylvinprisma entworfenen kontinuierlichen Spektrum einer Lichtquelle an denselben Stellen wie bei den eigentlichen Absorptionsmessungen durch Einsenkungen in der Intensitätskurve bemerkbar. Wenn es sich hier um Oberschwingungen der bei 63 μ liegenden Grundschwingungen handeln sollte, wären die beiden intensiven Absorptionswellenlängen, die 20. und 9., harmonische, die ersten beiden der nur angedeuteten würden auffällig gut mit der 6. und 7. zusammenfallen, und für die Schwingung bei 5,2 μ wäre die 12. Oberschwingung anzunehmen. Oberhalb von 11 μ bis zum Beginn des Absorptionsgebietes waren keine Unregelmäßigkeiten im glatten Verlaufe der Durchlässigkeit zu bemerken.

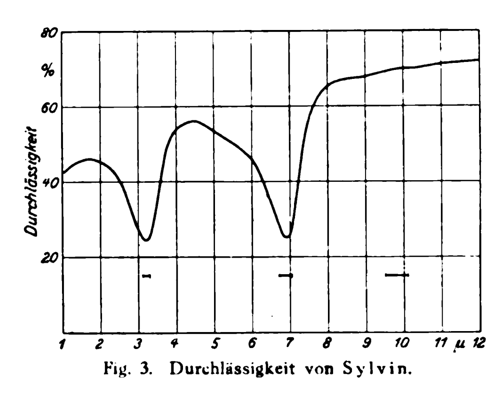


Fig. 3. Durchlässigkeit von Sylvin.

Der allmähliche Abfall der Durchlässigkeitskurve nach kürzeren Wellen hin ist dadurch zu erklären, daß zu der Untersuchung keine geschliffene und polierte Platte benutzt wurde, auf der sich leicht Feuchtigkeitsschichten niederschlagen, sondern ein Spaltstück, dessen unberührte Oberflächen meist längere Zeit hindurch unbeeinflußt bleiben. Die Rauhigkeiten der Spaltflächen zerstreuen die kürzeren Wellen in stärkerem Maße als die längeren.

Bei Steinsalz lassen sich an keiner Stelle des Spektrums Selektivitäten im Verlaufe der Durchlässigkeit in merklichem Betrage feststellen.

Von den in Fig. 1 wiedergegebenen Reststrahlenkurven kann als sicher festgelegt nur die der Chloride gelten. Um irgendwelche quantitativen Beziehungen zwischen Frequenz und Atomgewichten festzustellen, genügt die Genauigkeit in der Lage der übrigen Kurven noch nicht, die erst durch Erweiterung des Materials an bekannten Reststrahlen zu erreichen wäre.

Zusammenfassung:

1. Als neue Reststrahlenwellenlänge wird für Rubidiumchlorid 74 μ angegeben.

2. Bei Lithiumfluorid wird ein den Reststrahlen entsprechendes Reflexionsgebiet bei 17,1 μ gefunden. Außerdem werden mehrere Oberschwingungen festgestellt.

3. Die Absorptionswellenlängen von Sylvin im kurzwelligen Ultrarot werden neu zu 3,20 und 6,90 μ bestimmt.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität, August 1926.

Die Quantelung des symmetrischen Kreisels nach Schrödingers Undulationsmechanik.

Von **Fritz Reiche** in Breslau.

Mit einem mathematischen Anhang von **Hans Rademacher** in Breslau.

(Eingegangen am 26. August 1926.)

Es werden die Eigenwerte und Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels nach der Undulationsmechanik berechnet, ferner die Störung der Eigenwerte durch ein äußeres Feld in erster Näherung. Einige Bemerkungen über die Rotationswärme des Wasserstoffs werden beigefügt.

§ 1. In den folgenden Zeilen wird auf Grund der Schrödingerschen Undulationsmechanik [1]) die Quantelung des symmetrischen Kreisels durchgeführt, ein Problem, das für die Theorie der Moleküle (Banden, spezifische Wärme) von Bedeutung ist.

Es sei $T(q_k, p_k)$ die kinetische Energie des betrachteten Systems, als Funktion der allgemeinen Koordinaten q_k und der Impulse p_k, und zwar sei T eine quadratische Form der p_k. Ihre Ableitungen nach den p_k bezeichnen wir mit T_{p_k}, ihre Diskriminante mit Δ_p. Ferner sei $V(q_k)$ die potentielle Energie des Systems, die die Zeit explizit nicht enthalte, E die Gesamtenergie. Dann lautet die Grundgleichung der Schrödingerschen Wellenmechanik für die Wellenfunktion u folgendermaßen [2]):

$$\frac{h^2}{8\pi^2} \Delta_p^{1/2} \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k} \left\{ \Delta_p^{-1/2} . T_{p_k}\left(q_k, \frac{\partial u}{\partial q_k}\right) \right\} - V(q_k) . u + E . u = 0. \quad (1)$$

In dieser „Wellengleichung“ bedeutet h die Plancksche Konstante. In den T_{p_k} ist ersichtlich p_k durch $\frac{\partial u}{\partial q_k}$ ersetzt. Die Aufgabe ist bekanntlich die: es sollen die Eigenwerte E und die Eigenfunktionen der Differentialgleichung (1) gefunden werden, wenn u den „Randbedingungen“ genügt, im ganzen Konfigurationsraum (Raum der q_k) eindeutig, stetig und endlich zu bleiben.

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 489, 734; **80**, 437, 1926.

[2]) E. Schrödinger, ebenda **79**, 748, Formel (31). Wir bezeichnen hier die von Schrödinger mit ψ bezeichnete Wellenfunktion mit u, da ψ im folgenden als Eulerscher Winkel auftritt.

§ 2. Sind $A = B$ und C die Trägheitsmomente des symmetrischen Kreisels, p, q, r seine drei Drehungskomponenten, bezogen auf ein körperfestes System (ξ, η, ζ), so ist:

$$T = \frac{A}{2}(p^2 + q^2) + \frac{C}{2} \cdot r^2. \tag{2}$$

Wir führen als allgemeine Koordinaten q_k die drei Eulerschen Winkel ϑ, φ, ψ ein, die die Lage des körperfesten Systems gegen das raumfeste System (x, y, z) in folgender Weise charakterisieren: ϑ (der Neigungswinkel) sei der Winkel zwischen der Figurenachse des Kreisels (ζ-Achse) und der raumfesten z-Achse; φ (der Eigendrehungswinkel) ist der Winkel zwischen der beweglichen ξ-Achse und der „Knotenlinie" (der Schnittlinie zwischen der $\xi\eta$-Ebene und der xy-Ebene; ψ (der Präzessionswinkel) ist der Winkel zwischen der Knotenlinie und der raumfesten x-Achse. Dann laufen: ϑ zwischen 0 und π, φ und ψ zwischen 0 und 2π. Bei dieser Festsetzung gelten die Beziehungen [1]):

$$\left.\begin{aligned} p &= \dot\psi \sin\vartheta \sin\varphi + \dot\vartheta \cos\varphi, \\ q &= \dot\psi \sin\vartheta \cos\varphi - \dot\vartheta \sin\varphi, \\ r &= \dot\psi \cos\vartheta + \dot\varphi, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

und daher

$$T = \frac{A}{2}(\dot\vartheta^2 + \dot\psi^2 \sin^2\vartheta) + \frac{C}{2}(\dot\psi \cos\vartheta + \dot\varphi)^2. \tag{4}$$

Die Einführung der kanonischen Impulse

$$p_\vartheta = \frac{\partial T}{\partial \dot\vartheta} = A\dot\vartheta,$$

$$p_\varphi = \frac{\partial T}{\partial \dot\varphi} = C(\dot\psi \cos\vartheta + \dot\varphi),$$

$$p_\psi = \frac{\partial T}{\partial \dot\psi} = A \sin^2\vartheta \cdot \dot\psi + C \cos\vartheta (\dot\psi \cos\vartheta + \dot\varphi)$$

liefert:

$$T = \frac{p_\vartheta^2}{2A} + \frac{p_\varphi^2}{2C} + \frac{(p_\psi - p_\varphi \cos\vartheta)^2}{2A \sin^2\vartheta} \tag{5}$$

und daher:

$$T_{p_\vartheta} = \frac{p_\vartheta}{A}, \; T_{p_\varphi} = \frac{p_\varphi}{C} - \frac{\cos\vartheta (p_\psi - p_\varphi \cos\vartheta)}{A \sin^2\vartheta}, \; T_{p_\psi} = \frac{p_\psi - p_\varphi \cos\vartheta}{A \sin^2\vartheta}. \tag{6}$$

---

1) Vgl. z. B. Gans und Weber, Repertorium d. Physik 1, 58.

Die Diskriminante der quadratischen Form (5) ist [1]):

$$\Delta_p = \frac{1}{8\,A^2\,C\sin^2\vartheta}. \tag{7}$$

Unter Beachtung von (6) und (7) erhält man jetzt nach (1):

$$\frac{h^2}{8\pi^2}\cdot\frac{1}{\sin\vartheta}\left\{\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left[\frac{\sin\vartheta}{A}\cdot\frac{\partial u}{\partial\vartheta}\right]\right.$$
$$+\frac{\partial}{\partial\varphi}\left[\sin\vartheta\left(\frac{1}{C}\frac{\partial u}{\partial\varphi}-\frac{\cos\vartheta}{A\sin^2\vartheta}\frac{\partial u}{\partial\psi}+\frac{\cos^2\vartheta}{A\sin^2\vartheta}\frac{\partial u}{\partial\varphi}\right)\right]$$
$$\left.+\frac{\partial}{\partial\psi}\left[\sin\vartheta\left(\frac{1}{A\sin^2\vartheta}\frac{\partial u}{\partial\psi}-\frac{\cos\vartheta}{A\sin^2\vartheta}\frac{\partial u}{\partial\varphi}\right)\right]\right\}+(E-V)\,u=0. \tag{8}$$

§ 3. Wir betrachten zuerst die kräftefreie Bewegung des Kreisels ($V=0$). Die Gleichung (8) läßt sich dann auf die Form bringen:

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial u}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\cdot\frac{\partial^2 u}{\partial\psi^2}+\left(\frac{A}{C}+\frac{\cos^2\vartheta}{\sin^2\vartheta}\right)\frac{\partial^2 u}{\partial\varphi^2}$$
$$-2\frac{\cos\vartheta}{\sin^2\vartheta}\cdot\frac{\partial^2 u}{\partial\varphi\,\partial\psi}+\frac{8\pi^2 A E}{h^2}\cdot u=0 \tag{9}$$

oder, wenn man

$$\cos\vartheta = y \tag{10}$$

setzt:

$$\frac{\partial}{\partial y}\left[(1-y^2)\frac{\partial u}{\partial y}\right]+\frac{1}{1-y^2}\frac{\partial^2 u}{\partial\psi^2}+\left(\frac{A}{C}+\frac{y^2}{1-y^2}\right)\frac{\partial^2 u}{\partial\varphi^2}$$
$$-\frac{2y}{1-y^2}\cdot\frac{\partial^2 u}{\partial\varphi\,\partial\psi}+\frac{8\pi^2 A E}{h^2}\cdot u=0. \tag{11}$$

Aus der Bedeutung der Winkel φ und ψ folgt nun, daß u — als eindeutige Funktion dieser Winkel — in φ und ψ periodisch mit der Periode 2π sein muß. Daher setzen wir u als doppelte Fourierreihe an:

$$u=\sum_{\tau=-\infty}^{+\infty}\sum_{\tau'=-\infty}^{+\infty} v_{\tau\tau'}(y)\,.\,e^{i(\tau\varphi+\tau'\psi)}, \tag{12}$$

---

[1]) Bringt man T auf die Gestalt: $T=\sum_{r,s}^{1,2,3} a_{r,s}\,x_r\,x_s$, wobei $a_{rs}=a_{sr}$ und $x_1=p_\vartheta$, $x_2=p_\varphi$, $x_3=p_\psi$, so ist die Diskriminante Δ_p der quadratischen Form T bekanntlich die Determinante der Koeffizienten $a_{r,s}$. Also wird nach (5):

$$\Delta_p=\begin{vmatrix}\frac{1}{2A} & 0 & 0\\ 0 & \left(\frac{1}{2C}+\frac{\cos^2\vartheta}{2A\sin^2\vartheta}\right) & \left(-\frac{\cos\vartheta}{2A\sin^2\vartheta}\right)\\ 0 & \left(-\frac{\cos\vartheta}{2A\sin^2\vartheta}\right) & \frac{1}{2A\sin^2\vartheta}\end{vmatrix}=\frac{1}{8A^2C\sin^2\vartheta}.$$

wobei τ und τ' alle ganzzahligen Werte von $-\infty$ bis $+\infty$ durchlaufen können. Mit diesem Ansatz folgt aus (11) für die nur von y abhängige Funktion $v_{\tau\tau'}$ (nach Multiplikation mit $1-y^2$) die Differentialgleichung:

$$(1-y^2)^2 \cdot \frac{d^2 v}{d y^2} - 2 y (1-y^2) \frac{d v}{d y} + v (f + e \,.\, y - \lambda \,.\, y^2) = 0, \quad (13)$$

wo zur Abkürzung

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= \frac{8 \pi^2 A E}{h^2} - \frac{A}{C} \tau^2 + \tau^2, \\ e &= 2 \tau \tau', \\ f &= \frac{8 \pi^2 A E}{h^2} - \frac{A}{C} \tau^2 - \tau'^2 = \lambda - (\tau^2 + \tau'^2) \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

gesetzt sind und zur Vereinfachung der Schreibweise die Indizes $\tau \tau'$ an v fortgelassen sind.

Die Substitution

$$y = 1 - 2 t \quad (15)$$

bringt die Gleichung (13) auf die Form:

$$\begin{aligned} & 4 t^2 (1-t)^2 \cdot \frac{d^2 v}{d t^2} + 4 t (1-t)(1-2t) \frac{d v}{d t} \\ & - v [(\lambda - e - f) + (2 e - 4 \lambda) t + 4 \lambda t^2] = 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Nun ist gemäß (14):

$$\left.\begin{aligned} \lambda - e - f &= (\tau - \tau')^2, \\ 2 e &= (\tau + \tau')^2 - (\tau - \tau')^2. \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

Es treten also in (16), außer der Konstanten λ, die Größen $\tau + \tau'$ und $\tau - \tau'$ nur quadratisch auf. Wir setzen daher:

$$\left.\begin{aligned} |\tau + \tau'| &= s, \\ |\tau - \tau'| &= d, \end{aligned}\right.$$

wo

$$\left. s \geqq 0, \quad d \geqq 0. \right\} \quad (18)$$

Dadurch erhält (16) die Gestalt:

$$\begin{aligned} & 4 t^2 (1-t)^2 \cdot \frac{d^2 v}{d t^2} + 4 t (1-t)(1-2t) \cdot \frac{d v}{d t} \\ & - v [d^2 + (s^2 - d^2 - 4 \lambda) t + 4 \lambda t^2] = 0, \end{aligned} \quad (16\,\mathrm{a})$$

oder, durch Division mit $4 t (1-t)$, die selbstadjungierte Form:

$$\frac{d}{d t}\left[t (1-t) \frac{d v}{d t}\right] - v \frac{d^2 + (s^2 - d^2) t}{4 t (1-t)} + \lambda v = 0. \quad (16\,\mathrm{b})$$

Wir wenden schließlich die Substitution

$$v = w \,.\, t^{d/2} \,.\, (1-t)^{s/2} \quad (19)$$

an, die die Gleichung (16a) nach kurzer Rechnung in die folgende Form überführt:

$$t(1-t)\cdot\frac{d^2 w}{dt^2}+[(1+d)-(2+d+s)t]\frac{dw}{dt}$$
$$-\left[\frac{d+s}{2}\left(\frac{d+s}{2}+1\right)-\lambda\right]w=0. \tag{20}$$

Nach Einführung der Abkürzungen:

$$\left.\begin{aligned}1+d&=\gamma,\\1+d+s&=\alpha+\beta,\\\frac{d+s}{2}\left(\frac{d+s}{2}+1\right)-\lambda&=\alpha\beta\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

erhält (20) die einfache Gestalt:

$$t(1-t)\frac{d^2 w}{dt^2}+[\gamma-(\alpha+\beta+1)t]\frac{dw}{dt}-\alpha\beta\,.\,w=0. \tag{22}$$

§ 4. Die Differentialgleichung (22) ist die bekannte Gaußsche Differentialgleichung der hypergeometrischen Reihe. Dabei ist besonders zu beachten, daß hier nach (18) und (21) der „Ausnahmefall“ vorliegt, wo γ eine ganze positive Zahl ist.

Die Forderung der Regularität der Wellenfunktion u ist nach (12), (10) und (15) erfüllt, wenn die Funktion v im ganzen Bereich von $t=0$ bis $t=1$ einschließlich der beiden Grenzen regulär bleibt. Da nach (19):

$$w=v\,.\,t^{-d/2}\,.\,(1-t)^{-s/2}, \tag{19a}$$

so bedeutet die eben genannte Forderung folgendes: es soll diejenige Lösung der Gaußschen Differentialgleichung (22) aufgesucht werden, die im Innern des Bereiches von $t=0$ bis $t=1$ regulär ist und die ferner den Bedingungen genügt, im Punkte $t=0$ höchstens von der Ordnung $d/2$, im Punkte $t=1$ höchstens von der Ordnung $s/2$ unendlich zu werden.

Wie Herr H. Rademacher in dem mathematischen Anhang I zeigt, genügt, da hier

$$1-\gamma=-d\leqq 0 \quad \text{und} \quad \gamma-\alpha-\beta=-s\leqq 0 \tag{23}$$

sind, nur die hypergeometrische Reihe

$$w=F(\alpha,\beta,\gamma,t) \tag{24}$$

den gestellten Bedingungen, falls α oder β gleich einer ganzen negativen Zahl oder gleich Null ist.

Da α und β in der Gaußschen Differentialgleichung und ihren Lösungen völlig gleichberechtigt auftreten, so genügt es:

$$\alpha = -p \quad (p = 0, 1, 2, 3, \ldots) \tag{25}$$

zu setzen. Die hieraus hervorgehenden Eigenwerte der Wellengleichung (9) oder (11) ergeben sich dann wie folgt: aus (21) und (25) erhält man

$$\beta = 1 + d + s + p, \tag{26}$$

also

$$\lambda = \frac{d+s}{2}\left(\frac{d+s}{2} + 1\right) + p\,(1 + d + s + p)$$

oder

$$\lambda = \left(\frac{d+s}{2} + p\right)\left(\frac{d+s}{2} + p + 1\right). \tag{27}$$

Nun ist nach (18) die Größe $\frac{d+s}{2}$ stets gleich der größeren der beiden Zahlen $|\tau|$ und $|\tau'|$. Nennen wir diese τ^*, so daß

$$\left.\begin{aligned} \tau^* &= |\tau|, \quad \text{wenn} \quad |\tau| > |\tau'|, \\ \tau^* &= |\tau'|, \quad \text{wenn} \quad |\tau| < |\tau'|, \\ \tau^* &= |\tau| = |\tau'|, \quad \text{wenn} \quad |\tau| = |\tau'|, \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

so folgt schließlich aus (27) und (14), wenn wir noch

$$\tau^* + p = j \tag{29}$$

setzen:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2}\left\{\frac{j\,(j+1)}{A} + \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A}\right)\tau^2\right\}. \tag{30}$$

Die ganze Zahl j kann dabei nach (29) alle Werte annehmen, die größer oder gleich τ^* sind.

§ 5. Die aus der Undulationsmechanik abgeleitete Formel (30) für die diskreten Quantenenergiewerte des symmetrischen Kreisels unterscheidet sich von der bekannten Schwarzschild-Epsteinschen Formel[1]) nur durch das erwartete Auftreten der Kombination $j\,(j+1)$ an Stelle von j^2. Auch hier macht sich also, genau ebenso wie beim Rotator mit freier Drehachse, die „Halbzahligkeit" der Quantenzahl des Gesamtdreh-

[1]) K. Schwarzschild, Ber. d. Berliner Akad. 1916, S. 548; P. S. Epstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 398, 1916; Phys. ZS. **20**, 289, 1919.

impulses bemerkbar [1]). Dagegen hat die zweite Quantenzahl τ, die (mit $h/2\pi$ multipliziert) in der klassischen Quantentheorie die Komponente des Gesamtdrehimpulses parallel der Figurenachse des Kreisels darstellt, auch in der neuen Quantenmechanik ganzzahlige Werte.

Infolge der Entartung der störungsfreien Bewegung des Kreisels — der Vektor des Gesamtdrehimpulses steht in beliebiger Richtung fest im Raume — treten in dem Energieausdruck (30), trotz der drei Freiheitsgrade, nur die zwei Quantenzahlen j und τ auf. Die dritte, dem Präzessionswinkel ψ zugeordnete Quantenzahl τ', die, mit $h/2\pi$ multipliziert, in der klassischen Quantentheorie die Komponente des Gesamtdrehimpulses parallel der Polarachse (z-Achse) darstellt, kommt dagegen in der Energie des ungestörten Kreisels nicht vor. Sie tritt — in der Zusatzenergie — erst dann auf, wenn durch ein Störungsfeld, etwa ein der z-Achse paralleles Kraftfeld, die Entartung der Bewegung aufgehoben wird (vgl. § 7). Die aus (28) und (29) ersichtliche Fallunterscheidung:

$$\left.\begin{array}{ll} |\tau| \geqq |\tau'| \quad \ldots\ldots\ldots & j \geqq |\tau|, \\ |\tau| < |\tau'| \quad \ldots\ldots\ldots & j \geqq |\tau'|, \end{array}\right\} \quad (31)$$

die übrigens in der klassischen Quantentheorie ihr genaues Analogon besitzt [2]), wird nach dem Vorangehenden physikalisch erst dann von Bedeutung, wenn die Bewegung des Kreisels durch ein Kraftfeld parallel der z-Achse gestört ist, wenn also, in der Sprache der klassischen Quantentheorie, eine Präzession des Gesamtdrehimpulses um die Kraftrichtung stattfindet. Beim störungsfreien Kreisel dagegen fallen die Energiewerte aller, durch verschiedene $|\tau'|$ unterschiedenen Bewegungen exakt zusammen; bei gegebenem τ kann dann die Zahl j jedenfalls sämtliche ganzzahligen Werte $\geqq |\tau|$ annehmen.

§ 6. Die Eigenfunktionen unserer Wellengleichung folgen aus (12), (19), (24) unter Beachtung der aus (25), (26), (21) ablesbaren Werte von α, β, γ:

$$\left.\begin{array}{l} u_{\tau,\tau',p} = N . t^{d/2} . (1-t)^{s/2} . F(-p, 1+d+s+p, 1+d, t) . e^{i(\tau\varphi+\tau'\psi)}, \\ \text{wobei} \\ \quad d = |\tau-\tau'|; \quad s = |\tau+\tau'|; \quad p = 0, 1, 2, 3, \ldots \end{array}\right\} \quad (32)$$

---

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 520 ff., 1926; W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 891, 1925; L. Mensing, ebenda **36**, 814, 1926; O. Halpern, ebenda **38**, 8, 1926.

[2]) Vgl. z. B. F. Reiche, Ann. d. Phys. **58**, 668, 1919; P. S. Epstein, Phys. ZS. **20**, 291 ff., 1919.

und wo der Normierungsfaktor N sich als Produkt der drei entsprechenden Normierungsfaktoren N_t, N_φ, N_ψ darstellt. Dabei ist:

$$\left.\begin{aligned} N_\varphi &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \\ N_\psi &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \end{aligned}\right\} \tag{33 a}$$

$$\left.\begin{aligned} &N_t = \frac{1}{\sqrt{J(d, s, p)}}, \\ &\text{wo}^{1)} \\ &J(d, s, p) = 2 \cdot \int_0^1 dt \cdot v^2(d, s, p) \\ &\text{mit} \\ &v(d, s, p) = t^{d/2} \cdot (1-t)^{s/2} \cdot F(-p, 1+d+s+p, 1+d, t). \end{aligned}\right\} \tag{33 b}$$

Das Integral $J(d, s, p)$ hat nach Jacobi[2]) den Wert [vgl. Anhang II, Formel (13)]:

$$J(d, s, p) = \frac{2}{1+d+s+2p} \cdot \frac{p!\,(d!)^2 \cdot (s+p)!}{(d+s+p)!\,(d+p)!}. \tag{34}$$

Die in unseren Formeln auftretenden hypergeometrischen Reihen

$$w(d, s, p) = F(-p, 1+d+s+p, 1+d, t) \tag{35}$$

sind, da p eine positive ganze Zahl (oder Null) ist, Polynome vom Grade p; es sind die bekannten Jacobischen Polynome[3]):

$$w(d, s, p) = \sum_{r=0}^{p} (-1)^r \cdot \binom{p}{r} \cdot \frac{(d+s+p+r)!\,d!}{(d+s+p)!\,(d+r)!} \cdot t^r \tag{36 a}$$

oder ausgeschrieben:

$$\left.\begin{aligned} w(d, s, p) = 1 &- \frac{p(1+d+s+p)}{1+d} \cdot \frac{t}{1!} + \frac{p(p-1)(1+d+s+p)(2+d+s+p)}{(1+d)(2+d)} \cdot \frac{t^2}{2!} \\ &- \cdots + (-1)^p \cdot \frac{p!\,(1+d+s+p)\ldots(p+d+s+p)}{(1+d)\ldots(p+d)} \cdot \frac{t^p}{p!}. \end{aligned}\right\} \tag{36 b}$$

Für die aus diesen Polynomen durch Multiplikation mit $t^{d/2} \cdot (1-t)^{s/2}$ abgeleiteten Funktionen $v(d, s, p)$ [vgl. (33 b)] gelten nach Jacobi[4]) die Orthogonalitätsrelationen [siehe Anhang II, Formel (1), (4), (7)]:

$$2 \cdot \int_0^1 dt\, v(d, s, p_1) \cdot v(d, s, p_2) = 0, \quad \text{für } p_1 \neq p_2, \tag{37}$$

während für $p_1 = p_2 = p$ das Integral den Wert (34) besitzt.

---

[1]) Das Element des Konfigurationsraumes ist in der Tat: $dR = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\psi = 2\,dt\,d\varphi\,d\psi$, wo t von 0 bis 1, φ und ψ von 0 bis 2π laufen.

[2]) C. G. J. Jacobi, Crelles Journal **56**, 154, 1859.

[3]) Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, S. 74, 75.

[4]) Jacobi, l. c.

§ 7. Wir denken uns jetzt mit dem Kreisel einen elektrischen (oder magnetischen) Dipol vom Moment μ längs der Figurenachse verbunden und untersuchen die Störung der Kreiselbewegung durch ein schwaches homogenes äußeres Feld von der Stärke $|\mathfrak{E}|$, das der z-Achse parallel sei. Wir schließen uns bei der Behandlung des Problems an die von Schrödinger ausführlich dargestellte Störungstheorie [1]) an, und richten unser Augenmerk auf die Störung, die die Eigenwerte unserer Wellengleichung — und damit die Energie — in erster Näherung durch die Anwesenheit des äußeren Feldes erleiden.

In der Wellengleichung (8) tritt jetzt als potentielle Energie des Störfeldes der Ausdruck

$$V = -\mu\,|\mathfrak{E}|\,.\cos\vartheta \tag{38}$$

auf, was zur Folge hat, daß in der selbstadjungierten Gleichung (16 b) ein kleines Störungsglied:

mit

$$\left.\begin{aligned} &+\delta\,.\,(1-2t)\,.\,v \\ &\delta = \frac{8\pi^2 A\,\mu\,|\mathfrak{E}|}{h^2} \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

auftaucht.

Die Eigenwerte der ungestörten Gleichung (16 b) sind nun, nach (27):

$$\overset{0}{\lambda}\left(=\frac{8\pi^2 A}{h^2}\cdot\overset{0}{E}-\frac{A}{C}\tau^2+\tau^2\right)=\left(\frac{d+s}{2}+p\right)\left(\frac{d+s}{2}+p+1\right). \tag{40}$$

In erster Näherung setzen wir die Eigenwerte λ der durch (39) gestörten Gleichung (16 b) in der Form an:

d. h.

wo

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= \overset{0}{\lambda}+\delta\,.\,\lambda^{(1)}, \\ E &= \overset{0}{E}+\delta\,.\,E^{(1)}, \\ E^{(1)} &= \frac{h^2}{8\pi^2 A}\cdot\lambda^{(1)}. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Dann folgt aus (39) nach allgemeinen Formeln der Schrödingerschen Störungstheorie [2]):

$$\lambda^{(1)}_{d,s,p} = \frac{-2\int\limits_0^1 (1-2t)\,.\,v^2(d,s,p)\,dt}{2\int\limits_0^1 v^2(d,s,p)\,dt} = -1+2\cdot\frac{K(d,s,p)}{J(d,s,p)}, \tag{42}$$

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 440 ff., 1926.

[2]) E. Schrödinger, l. c. Formel (7′).

wo $J(d, s, p)$ durch (34) gegeben ist, während das Zählerintegral

$$K(d,s,p) = 2 \cdot \int_0^1 t \cdot v^2(d, s, p)\,dt$$

den Wert

$$K(d,s,p) = \frac{2p!(d!)^2 \cdot (s+p)!\,\{2p(1+d+s+p)+(1+d)(d+s)\}}{(d+s+p)!\,(d+p)!\,(d+s+2p)(d+s+2p+1)(d+s+2p+2)} \tag{43}$$

besitzt [Anhang II, Formel (17)].

Aus (42), (43) und (34) folgt nach kurzer Rechnung:

$$\lambda^{(1)}_{d,s,p} = \frac{d^2 - s^2}{(d+s+2p)(d+s+2p+2)}$$

oder, da $d + s = 2\tau^*$ [vgl. (28)], nach (18) und (29):

$$\lambda^{(1)}_{d,s,p} = -\frac{\tau \cdot \tau'}{j(j+1)} = \mp \frac{|\tau| \cdot |\tau'|}{j(j+1)}. \tag{44}$$

Für die Zusatzenergie $\delta \cdot E^{(1)}$ ergibt sich daher nach (41) und (39) schließlich:

$$\delta \cdot E^{(1)} = -\mu \cdot |\mathfrak{E}| \cdot \frac{\tau\tau'}{j(j+1)} = \mp \mu \cdot |\mathfrak{E}| \frac{|\tau| \cdot |\tau'|}{j(j+1)}. \tag{45}$$

Für den Spezialfall $j = 0$, d. h. $p = 0$, $\tau^* = 0$ (also $\tau = \tau' = 0$ und daher $d = s = 0$), folgt aus (36 b):

$$w(0, 0, 0) = 1, \quad \text{also auch} \quad v(0, 0, 0) = 1$$

und daher nach (33 b) und (43)

$$J(0, 0, 0) = 2, \quad K(0, 0, 0) = 1, \tag{46}$$

also nach (42):

$$\lambda^{(1)}_{0,0,0} = 0 \quad \text{und} \quad \delta \cdot E^{(1)}_{j=0} = 0. \tag{47}$$

Der Ausdruck (45) für die Zusatzenergie, der sich von dem entsprechenden Ausdruck der klassischen Quantentheorie wieder nur durch das Auftreten von $j(j+1)$ an Stelle von j^2 unterscheidet [1]), zeigt, daß jeder, durch feste Werte von j und $|\tau|$ charakterisierte, „entartete" Zustand des ungestörten Systems [vgl. (30)] sich im äußeren Felde in $2j + 1$ „unentartete" Zustände aufspaltet; denn τ' kann, bei gegebenen Werten von j und $|\tau|$ alle Werte annehmen, für die

$$0 \leqq |\tau'| \gtreqless j \tag{48}$$

ist. Das statistische Gewicht des j, τ-Zustandes ist also

$$g_j = 2j + 1, \tag{49}$$

wobei im ungestörten System nach § 5

$$j \geqq |\tau| \tag{50}$$

zu nehmen ist.

---

[1]) Vgl. F. Reiche, Ann. d. Phys. 58, 668, 1919.

§ 8. Mit allem Vorbehalt möchte ich hier noch einige Bemerkungen über das oft erörterte, aber noch nicht völlig geklärte Problem der Rotationswärme des Wasserstoffs anfügen. Stellt man sich auf den Standpunkt, daß trotz der Undulationsmechanik die klassische Quantenstatistik (vor allem die kanonische Verteilung) beizubehalten ist — was allerdings, wie ich mündlichen Bemerkungen des Herrn Schrödinger entnehme, zumindest zweifelhaft erscheint —, so erhält man in bekannter Weise [1]) für die molare Rotationswärme C_r den Ausdruck

$$C_R = R \cdot \sigma^2 \cdot \frac{d^2 \lg Z}{d\sigma^2} \tag{51}$$

mit

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 A k T}, \tag{52}$$

wo R die absolute Gaskonstante, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur bedeuten, und wo die „Zustandssumme“ Z nach (30), (49) und (50) die Form

$$Z = \sum_{j=|\tau|}^{\infty} (2j+1) \cdot e^{-\sigma \cdot j(j+1)} \tag{53}$$

besitzt [2]). Der von den Elektronen herrührende, als konstant anzunehmende Drehimpuls $|\tau| \frac{h}{2\pi}$ um die Figurenachse liefert, wie eine leichte Rechnung zeigt, zur ursprünglichen unverkürzten Zustandssumme:

$$\overset{*}{Z} = \sum_j g_j e^{-\frac{E}{kT}} = \sum_{j=|\tau|}^{\infty} (2j+1) \cdot e^{-\sigma j(j+1) - \sigma' \tau^2}$$

mit

$$\sigma' = \frac{h^2}{8\pi^2 k T}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A}\right)$$

einen aus der Summe heraustretenden Faktor, der bei der Logarithmierung und der zweimaligen Differentiation nach der Temperatur zum Fortfall kommt. An Stelle der Zustandssumme (53) kann man daher aus demselben Grunde auch die folgende benutzen:

$$\tilde{Z} = \sum_{j=|\tau|}^{\infty} (2j+1) \cdot e^{-\sigma\left(j+\frac{1}{2}\right)^2}, \tag{54}$$

die sich wiederum von (53) nur durch einen aus der Summe heraustretenden Faktor unterscheidet. Diese Zustandssumme legen wir den weiteren Betrachtungen zugrunde.

---

[1]) Vgl. z. B. H. Lessheim, ZS. f. Phys. **35**, 845, 1926.

[2]) Es ist bekanntlich die freie Energie pro Mol: $F = -RT \cdot \lg$ (Zustandssumme) und $C_R = -T \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$.

Macht man die Annahme $\tau = 0$ (kein Elektronendrehimpuls um die Figurenachse), so gelangt man für C_R zu der Kurve von Planck[1]), die, wie bekannt, infolge des Anstiegs über den Äquipartitionswert R und der von oben her erfolgenden asymptotischen Annäherung an diesen klassischen Grenzwert zu verwerfen ist.

Setzt man jedoch $|\tau| = 1$, so gelangt man, wie die ausführliche Untersuchung von H. Lessheim[2]) zeigt, zu einer Kurve (Kurve XIV bei Lessheim, Fig. 4), die die beobachteten Werte von C_R einigermaßen befriedigend wiedergibt. Diese Kurve wurde damals trotzdem verworfen, weil sie ein Trägheitsmoment: $A = 2{,}95 \,.\, 10^{-41}$ verlangt, das Herrn Lessheim und mir als zu hoch erschien, angesichts des von W. Lenz[3]) aus den Fulcherbanden des Viellinienspektrums erschlossenen Wertes: $A = 1{,}85 \,.\, 10^{-41}$ und des von A. Eucken[4]) aus der chemischen Konstanten berechneten, noch kleineren Wertes: $A = 1 \,.\, 10^{-41}$. Wie ich jedoch einer freundlichen brieflichen Mitteilung von Herrn R. Mecke entnehme, liegt nach den neueren Forschungen, die sich mit dem Viellinienspektrum des Wasserstoffs beschäftigen[5]), ein Wert von $A \sim 3 \,.\, 10^{-41}$ noch durchaus im Bereich der Möglichkeiten[6]).

Auch der niedrige Wert von Eucken, $A = 1 \,.\, 10^{-41}$, würde, wie ich glaube, zu einem Wert der oben angegebenen Größe ($\sim 3 \,.\, 10^{-41}$) nicht im Widerspruch stehen: Eucken berechnet nämlich seinen Wert aus dem Rotationsanteil der chemischen Konstanten nach der Formel[7]):

$$i_r = \lg\left(\frac{8\,\pi^2 A\, k}{h^2}\right).$$

Bei Zugrundelegung der Zustandssumme (54) mit $|\tau| = 1$:

$$\tilde{Z} = \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) \,.\, e^{-\sigma \cdot \left(j+\frac{1}{2}\right)^2}$$

---

[1]) M. Planck, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 415, 1915. Vgl. ferner F. Reiche, Ann. d. Phys. **58**, 684, 1919; H. Lessheim, l. c.

[2]) H. Lessheim, l. c.

[3]) W. Lenz, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 634, 1919; vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924, S. 736.

[4]) A. Eucken, E. Karwat und F. Fried, ZS. f. Phys. **29**, 1, 1924.

[5]) G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **32**, 180, 1925; Konink. Akad. v. Wet. Amsterdam **33**, 390, 1924; O. W. Richardson und T. Tanaka, Proc. Roy. Soc. London **106**, 640, 1924; Sandeman, ebenda **110**, 326, 1926.

[6]) Es ist allerdings zu beachten, daß wenigstens der Anfangszustand bei der Emission des Viellinienspektrums stets einem angeregten Molekülzustand entspricht.

[7]) Eucken, Karwat und Fried, l. c. Formel (20).

tritt jedoch, wie eine kurze Rechnung nach der Methode von R. C. Tolman und R. M. Badger[1]) lehrt, ein subtraktives Glied: $-\lg 3$ zu der obigen Formel für i_r hinzu. Der aus den Beobachtungen von Eucken erschlossene Wert von A würde sich dadurch auf den dreifachen Betrag erhöhen.

Die Annahme eines von Null verschiedenen resultierenden Elektronendrehimpulses um die Figurenachse scheint beim ersten Anblick auf die Schwierigkeit zu stoßen, daß der Elektronendrehimpuls ein magnetisches Moment bedingt, der Wasserstoff aber erfahrungsgemäß diamagnetisch ist. Man kann jedoch vielleicht dieser Schwierigkeit entgehen, wenn man die „Spinn" bewegung der Elektronen, d. h. ihre Eigenrotationen, nach Goudsmit und Uhlenbeck[2]) berücksichtigt. Nimmt man nämlich an, daß erstens die Drehimpulse, die von den Bahnumläufen der beiden Elektronen herrühren, sich — infolge gleicher Orientierung parallel der Figurenachse — zu einem Drehimpuls 2 (in der Einheit $h/2\pi$ gemessen) addieren, daß zweitens die beiden „Spinn" Drehimpulse, jeder bekanntlich vom Betrag $\frac{1}{2}$ (Sommerfelds Zählweise), sich ebenfalls infolge gleicher Orientierung parallel der Figurenachse — aber in entgegengesetzter Richtung! — zu einem resultierenden „Spinn" drehimpuls 1 vereinigen, so erzielt man durch diese Annahmen folgendes: der resultierende Elektronendrehimpuls parallel der Figurenachse ist $= 2 - 1 = 1$; in magnetischer Hinsicht aber kompensieren sich die Umlaufs- und Spinndrehimpulse, da bekanntlich die Spinnrotationen der Elektronen ein doppeltnormales magnetisches Moment erzeugen.

Anhang I.

Von **Hans Rademacher** in Breslau.

1. Um das in § 4 formulierte Randwertproblem der hypergeometrischen Differentialgleichung zu erledigen, gehen wir von einem bekannten System von Grundlösungen für das Intervall von 0 bis 1 aus. Nach (21) ist γ positiv und ganzzahlig. Dann hat man bekanntlich zwei Fälle zu unterscheiden[3]). Ist erstens α oder β gleich einem der Werte $1, 2, \ldots, \gamma - 1$, so bilden

$$\left.\begin{aligned} w_1 &= F(\alpha, \beta, \gamma, t), \\ w_2 &= t^{1-\gamma} F^*(\alpha + 1 - \gamma, \beta + 1 - \gamma, 2 - \gamma, t) \end{aligned}\right\} \qquad (1\,\mathrm{a})$$

[1]) R. C. Tolman und R. M. Badger, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2277, 1923.
[2]) S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck, Nature, 20. Februar 1926.
[3]) Vgl. etwa Schlesinger, Handbuch der Theorie der linearen Differentialgleichungen **1**, 255—257.

ein System von Grundlösungen, wo F die durch die hypergeometrische Reihe gegebene Funktion sein soll und F^* die formal aufgeschriebene hypergeometrische Reihe bedeuten soll, in der jedoch diejenigen Koeffizienten, in deren Zähler und Nenner je ein Faktor 0 auftritt, von diesen Faktoren befreit werden sollen, so als ob sie sich gegenseitig wegheben.

Sind zweitens α und β von $1, 2, \ldots, \gamma - 1$ verschieden, so ist

$$\left.\begin{aligned} w_1 &= F(\alpha, \beta, \gamma, t), \\ w_2 &= t^{1-\gamma}\, \Phi(t) + F(\alpha, \beta, \gamma, t) \log t \end{aligned}\right\} \tag{1b}$$

ein System von Grundlösungen, wobei $\Phi(t)$ eine gewisse für $|t| < 1$ reguläre Funktion bedeutet, die jedenfalls für $\gamma > 1$ im Punkte $t = 0$ nicht verschwindet.

Jede im Innern des Intervalls $(0, 1)$ reguläre Lösung von (22) läßt sich nun als

$$w = c_1 w_1 + c_2 w_2 \tag{2}$$

mit konstanten Koeffizienten c_1 und c_2 darstellen.

2. Unser Randwertproblem kann nun gewiß nur solche Lösungen w besitzen, für die $c_2 = 0$ ist. Denn nach (21) und (18) ist

$$\gamma - 1 = d \geqq 0, \qquad \alpha + \beta - \gamma = s \geqq 0.$$

und die Randbedingung von § 4 lautet in α, β, γ geschrieben[1]):

$$w = O\left(t^{\frac{1-\gamma}{2}}\right) \text{ für } t \longrightarrow 0, \tag{3a}$$

$$w = O\left((1-t)^{\frac{\gamma-\alpha-\beta}{2}}\right) \text{ für } t \longrightarrow 1. \tag{3b}$$

Nun bleibt aber w_1 in (1a) und (1b) bei $t \longrightarrow 0$ endlich (es strebt nämlich $\longrightarrow 1$) und erfüllt also für sich jedenfalls die Forderung (3a). Dagegen wird w_2 sowohl in (1a) als auch in (1b) stärker unendlich als (3a) zuläßt.

Ist nämlich zunächst $\gamma > 1$, so ist w_2 in (1a) und (1b) von der Größenordnung $t^{1-\gamma}$ bei $t \longrightarrow 0$, gegen die Forderung (3a), die nur höchstens die Größenordnung $t^{\frac{1-\gamma}{2}}$ zuläßt. Für $\gamma = 1$ verlangt jedoch (3a) das Endlichbleiben von w, während in (1b) w_2 für $t \longrightarrow 0$ logarithmisch unendlich wird[2]).

Das bei $t \longrightarrow 0$ endlich bleibende $c_1 w_1$ in (2) könnte also für $c_2 \neq 0$ das zu stark unendlich werdende $c_2 w_2$ nicht kompensieren, also folgt aus der Randbedingung (3a) $c_2 = 0$. Ist auch $c_1 = 0$, so haben wir die

---

[1]) Das Zeichen $f(t) = O\,[g(t)]$ für $t \to t_0$ bedeutet üblicherweise: Es gibt eine positive Konstante C, so daß für alle Werte von t, die hinreichend nahe bei t_0 liegen,

$$|f(t)| < C g(t).$$

[2]) (1a) kommt für $\gamma = 1$ offenbar nicht in Betracht.

triviale Lösung des identisch verschwindenden w. Wir können jetzt, da es auf einen konstanten Faktor nicht ankommt, $c_1 = 1$ setzen und fragen, ob

$$w_1 = F(\alpha, \beta, \gamma, t)$$

eine Lösung des Randwertproblems sein kann.

3. Die Funktion w_1 erfüllt bei $t \to 0$, wo sie endlich bleibt, jedenfalls die Forderung (3a). Es handelt sich also nur noch um ihr Verhalten bei $t \to 1$. Es sei zunächst

$$\alpha + \beta - \gamma = s > 0. \tag{4}$$

Wir benutzen die bekannte Transformationsformel[1])

$$F(\alpha, \beta, \gamma, t) = (1-t)^{\gamma-\alpha-\beta} F(\gamma-\alpha, \gamma-\beta, \gamma, t). \tag{5}$$

Unter der Bedingung (4) gilt[2])

$$F(\gamma-\alpha, \gamma-\beta, \gamma, t) \to \frac{\Gamma(\gamma)\,\Gamma(\alpha+\beta-\gamma)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(\beta)} = A \text{ für } t \to 1. \tag{6}$$

Aus (5) und (6) folgt für $A \neq 0$.

$$w_1 = F(\alpha, \beta, \gamma, t) \sim A \cdot (1-t)^{\gamma-\alpha-\beta} \text{ für } t \to 1.$$

Hieraus entnehmen wir aber, daß für $A \neq 0$ w_1 stärker unendlich wird, als (3b) zuläßt. Also bleibt nur noch die Möglichkeit $A = 0$. Diese tritt aber gemäß (6) nur ein, wenn α oder β eine nichtpositive ganze Zahl ist.

Ist dies aber der Fall, so bricht die Reihe $F(\alpha, \beta, \gamma, t)$ ab und w_1 artet in ein Polynom aus. Da ein solches bei $t \to 1$ gewiß endlich bleibt, so ist unter der Voraussetzung (4) $w_1 = F(\alpha, \beta, \gamma, t)$ dann und nur dann eine Lösung unseres Problems, wenn α oder β eine nichtpositive ganze Zahl ist.

4. In dem noch übrigbleibenden Falle

$$\alpha + \beta - \gamma = s = 0 \tag{7}$$

werden wir das gleiche Ergebnis erhalten, können uns jedoch nicht der bequemen Formel (6) bedienen. Die Bedingung (3b) fordert jetzt, daß w endlich bleibt bei $t \to 1$. Es ist klar, daß $w_1 = F(\alpha, \beta, \gamma, t)$ dieser Bedingung wieder genügt, wenn α oder β eine nichtpositive ganze Zahl ist. Denn dann ist $F(\alpha, \beta, \gamma, t)$ ein Polynom, das gewiß im Punkte $t = 1$ endlich bleibt.

Wir haben also nur noch zu zeigen, daß unter der Voraussetzung (7) $w_1 = F(\alpha, \beta, \gamma, t)$ keine weiteren Lösungen als die schon erwähnten liefert.

---

[1]) Siehe z. B. Riemann-Weber, Die partiellen Differentialgleichungen der Physik, 6. Aufl. (1919), S. 21.

[2]) Ebenda S. 33, (5).



Schreiben wir kurz

$$F(\alpha, \beta, \gamma, t) = \sum_k c_k t^k,$$

so ist

$$c_k = \frac{\alpha(\alpha+1)\ldots(\alpha+k-1)\,\beta(\beta+1)\ldots(\beta+k-1)}{1.2\ldots k\,\gamma(\gamma+1)\ldots(\gamma+k-1)}$$

$$= \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(\beta)}\,\frac{\Gamma(\alpha+k)\,\Gamma(\beta+k)}{\Gamma(k+1)\,\Gamma(\gamma+k)}, \tag{8}$$

wobei wir $\Gamma(\alpha)$ und $\Gamma(\beta)$ als endlich annehmen können, da wir die Fälle, in denen α oder β gleich 0 oder negativ ganzzahlig sind, schon im voraus erledigt haben.

Nach der bekannten Stirlingschen Formel

$$\Gamma(x) = \sqrt{2\pi}\, x^{x-\frac{1}{2}} e^{-x} e^{\frac{\theta}{12x}},\; 0 < \theta < 1,$$

die für positives x gilt, erhalten wir aus (8) für genügend großes k

$$= \frac{\Gamma(\alpha+\beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}\,\frac{e(\alpha+k)^{\alpha+k-\frac{1}{2}}(\beta+k)^{\beta+k-\frac{1}{2}}}{(k+1)^{k+1-\frac{1}{2}}(\alpha+\beta+k)^{\alpha+\beta+k-\frac{1}{2}}}\, e^{\frac{\theta_1}{12(\alpha+k)}+\frac{\theta_2}{12(\beta+k)}-\frac{\theta_3}{12(k+1)}-\frac{\theta_4}{12(\alpha+\beta+k)}}, \tag{9}$$

wobei wir (7) schon benutzt haben. Nun ist

$$\left(\frac{(\alpha+k)(\beta+k)}{(k+1)(\alpha+\beta+k)}\right)^{k-\frac{1}{2}} = \left(\frac{\left(1+\frac{\alpha}{k}\right)\left(1+\frac{\beta}{k}\right)}{\left(1+\frac{1}{k}\right)\left(1+\frac{\alpha+\beta}{k}\right)}\right)^{k-\frac{1}{2}} \longrightarrow e^{\alpha+\beta-1-(\alpha+\beta)} = e^{-1}$$

mit $k \longrightarrow \infty$ und

$$\frac{(\alpha+k)^{\alpha}(\beta+k)^{\beta}}{(\alpha+\beta+k)^{\alpha+\beta}} = \left(1-\frac{\beta}{\alpha+\beta+k}\right)^{\alpha}\left(1-\frac{\alpha}{\alpha+\beta+k}\right)^{\beta} \longrightarrow 1$$

mit $k \longrightarrow \infty$. Somit folgt aus (9)

$$c_k \,.\, k \longrightarrow \frac{\Gamma(\alpha+\beta)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(\beta)},$$

d. h. bei beliebig gegebenen $\varepsilon > 0$ gibt es ein k_ε, so daß für $k > k_\varepsilon$

$$\left| c_k - \frac{\Gamma(\alpha+\beta)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(\beta)}\,\frac{1}{k} \right| < \frac{\varepsilon}{k}$$

ist.

Daher ist

$$F(\alpha.\beta, \alpha+\beta, t) = \sum_{k=0}^{k_\varepsilon} c_k t^k + \frac{\Gamma(\alpha+\beta)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(\beta)} \sum_{k=k_\varepsilon+1}^{\infty} (1+\vartheta_k \varepsilon)\frac{t^k}{k}$$

$$= \sum_{k=0}^{k_\varepsilon} A_k t^k + \frac{\Gamma(\alpha+\beta)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(\beta)} \sum_{k=1}^{\infty} (1+\vartheta_k \varepsilon)\frac{t^k}{k}, \tag{10}$$

wo die ϑ_k gewisse zwischen -1 und $+1$ gelegene reelle Zahlen sind und zur Abkürzung

$$A_0 = c_0, \quad A_k = c_k - \frac{\Gamma(\alpha+\beta)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(\beta)} \frac{(1+\vartheta_k\,\varepsilon)}{k}$$

für $k = 1, \ldots, k_\varepsilon$ geschrieben ist. Da nun

$$\log \frac{1}{1-t} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{t^k}{k}$$

ist, so haben wir wegen (10)

$$(1-\varepsilon)\log\frac{1}{1-t} \leqq \frac{F(\alpha,\beta,\alpha+\beta,t) - \sum\limits_{k=0}^{k_\varepsilon} A_k t^k}{\dfrac{\Gamma(\alpha+\beta)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(\beta)}} \leqq (1+\varepsilon)\log\frac{1}{1-t},$$

und, da bei $t \to 1$ die endliche Summe $\sum\limits_{k=0}^{k_\varepsilon} A_k t^k$ gegen den endlichen Wert $\sum\limits_{k=0}^{k_\varepsilon} A_k$, also

$$\frac{\sum\limits_{k=0}^{k_\varepsilon} A_k t^k}{\log\dfrac{1}{1-t}} \to 0$$

strebt, so folgt

$$1-\varepsilon \leqq \liminf_{t\to 1} \frac{F(\alpha,\beta,\alpha+\beta,t)}{\dfrac{\Gamma(\alpha+\beta)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(\beta)}\log\dfrac{1}{1-t}}$$

$$\leqq \limsup_{t\to 1} \frac{F(\alpha,\beta,\alpha+\beta,t)}{\dfrac{\Gamma(\alpha+\beta)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(\beta)}\log\dfrac{1}{1-t}} \leqq 1+\varepsilon.$$

Nun kann aber ε beliebig klein angenommen werden, also folgt

$$\lim_{t\to 1} \frac{F(\alpha,\beta,\alpha+\beta,t)}{\dfrac{\Gamma(\alpha+\beta)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(\beta)}\log\dfrac{1}{1-t}} = 1$$

oder

$$F(\alpha,\beta,\alpha+\beta,t) \sim -\frac{\Gamma(\alpha+\beta)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(\beta)}\log(1-t)$$

bei $t \to 1$. Dieses Unendlichwerden von $F(\alpha, \beta, \gamma, t)$ widerspricht aber der Forderung (3 b), so daß also auch hier keine Lösung auftritt, in der α und β beide von 0 und den negativen ganzen Zahlen verschieden sind. Damit ist das in § 4 der vorangehenden Abhandlung angegebene Resultat in vollem Umfange abgeleitet.

Anhang II.

1. Um mit der von Jacobi[1]) angewandten Bezeichnung in Übereinstimmung zu sein, setzen wir:

$$\left.\begin{aligned} p = n, \quad 1 + d + s = \alpha, \quad 1 + d = \gamma, \\ F(-p,\ 1 + d + s + p,\ 1 + d,\ t) = F(-n,\ \alpha + n,\ \gamma,\ t), \\ = X_n. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Dann gilt für X_n die Differentialgleichung:

$$t(1-t).X_n'' + [\gamma - (\alpha+1)t].X_n' = -n(n+\alpha)X_n. \quad (2\,\mathrm{a})$$

Ebenso (durch Differentiation nach t):

$$t(1-t).X_n''' + [(\gamma+1) - (\alpha+3)t]X_n'' = -(n-1)(n+\alpha+1)X_n', \quad (2\,\mathrm{b})$$

$$t(1-t).X_n^{(\mathrm{IV})} + [(\gamma+2) - (\alpha+5)t]X_n''' = -(n-2)(n+\alpha+2).X_n'' \quad (2\,\mathrm{c})$$

usw.

Wir benutzen im folgenden ferner die Relationen:

$$\frac{d}{dt}[t^{\gamma}.(1-t)^{\alpha+1-\gamma}.X_n'] = -t^{\gamma-1}.(1-t)^{\alpha-\gamma}.n(n+\alpha).X_n, \quad (3\,\mathrm{a})$$

$$\frac{d}{dt}[t^{\gamma+1}.(1-t)^{\alpha+2-\gamma}.X_n''] = -t^{\gamma}.(1-t)^{\alpha+1-\gamma} .(n-1)(n+\alpha+1).X_n', \quad (3\,\mathrm{b})$$

$$\frac{d}{dt}[t^{\gamma+2}.(1-t)^{\alpha+3-\gamma}.X_n'''] = -t^{\gamma+1}.(1-t)^{\alpha+2-\gamma} .(n-2)(n+\alpha+2).X_n'' \quad (3\,\mathrm{c})$$

usw.,

die man leicht durch Ausdifferenzieren der linken Seiten und Benutzung der Differentialgleichungen (2 a), (2 b), (2 c) ... verifiziert.

2. Wir betrachten nun zuerst das Integral:

$$J_{mn} = \int_0^1 t^{\gamma-1}.(1-t)^{\alpha-\gamma}.X_m X_n\,dt. \quad (4)$$

Mit Rücksicht auf (3 a) können wir schreiben:

$$-n(n+\alpha).J_{mn} = \int_0^1 X_m \cdot \frac{d}{dt}[t^{\gamma}.(1-t)^{\alpha+1-\gamma}.X_n']\,dt, \quad (5\,\mathrm{a})$$

$$-m(m+\alpha).J_{mn} = \int_0^1 X_n \cdot \frac{d}{dt}[t^{\gamma}.(1-t)^{\alpha+1-\gamma}.X_m']\,dt. \quad (5\,\mathrm{b})$$

Integriert man in beiden Formeln partiell, so verschwinden die ausintegrierten Teile an den Grenzen, da nach (1) sowohl γ, wie $\alpha + 1 - \gamma$

[1]) C. G. J. Jacobi, Crelles Journal **56**, 154, 1859.

positiv sind, andererseits X_n, X_m, X_n', X_m' an diesen Grenzen endlich bleiben. Die übrigbleibenden Integrale haben in beiden Fällen denselben Wert:

$$-\int_0^1 t^\gamma \cdot (1-t)^{\alpha+1-\gamma} \cdot X_n' X_m' \, dt. \tag{6}$$

Daher folgt:

$$[n(n+\alpha) - m(m+\alpha)] \cdot J_{mn} = 0,$$

also

$$J_{mn} = 0 \quad \text{für} \quad m \neq n. \tag{7}$$

Dies ist die Orthogonalitätsrelation (37) des Textes.

3. Für $m = n$ folgt:

$$J_{nn} = \int_0^1 t^{\gamma-1} \cdot (1-t)^{\alpha-\gamma} \cdot X_n \cdot X_n \, dt. \tag{8}$$

Dieselbe Umformung wie in Nr. 2 liefert nach partieller Integration [vgl. (6)]:

$$J_{nn} = \frac{1}{n(n+\alpha)} \cdot \int_0^1 t^\gamma (1-t)^{\alpha+1-\gamma} \cdot X_n' \cdot X_n' \, dt. \tag{8a}$$

Wendet man jetzt (3b) an und integriert wieder partiell, so folgt, da der ausintegrierte Teil auch hier verschwindet:

$$J_{nn} = \frac{1}{n(n-1)(n+\alpha)(n+\alpha+1)} \cdot \int_0^1 t^{\gamma+1} \cdot (1-t)^{\alpha+2-\gamma} \cdot X_n'' \cdot X_n'' \, dt. \tag{8b}$$

Anwendung von (3c) und partielle Integration liefert:

$$J_{nn} = \frac{1}{n(n-1)(n-2)(n+\alpha)(n+\alpha+1)(n+\alpha+2)} \cdot \int_0^1 t^{\gamma+2} \cdot (1-t)^{\alpha+3-\gamma} \cdot X_n''' \cdot X_n''' \, dt. \tag{8c}$$

In dieser Weise fährt man fort, bis unter dem Integral die n-te Ableitung $X_n^{(n)}$ erscheint, die, da X_n ein Polynom n-ten Grades ist, eine Konstante darstellt:

$$J_{nn} = \frac{\left[X_n^{(n)}\right]^2}{n!(n+\alpha)(n+\alpha+1)\ldots(2n+\alpha-1)} \cdot \int_0^1 t^{\gamma+n-1} \cdot (1-t)^{\alpha+n-\gamma} \cdot dt. \tag{9}$$

Nach (1) und den Formeln (35), (36) des Textes ist das letzte Glied des Polynoms X_n:

$$(-1)^n \cdot \frac{(\alpha+n)(\alpha+n+1)\ldots(\alpha+2n-1)}{\gamma(\gamma+1)\ldots(\gamma+n-1)} \cdot t^n \tag{10}$$

und daher
$$X_n^{(n)} = (-1)^n . n! \frac{(\alpha+n)\ldots(\alpha+2n-1)}{\gamma(\gamma+1)\ldots(\gamma+n-1)}. \tag{11}$$

Da ferner

$$\int_0^1 t^{\gamma+n-1}.(1-t)^{\alpha+n-\gamma}.dt = \frac{(\gamma+n-1)!\,(\alpha+n-\gamma)!}{(\alpha+2n)!}, \tag{12}$$

so ergibt sich aus (9), (11) und (12):

$$J_{nn} = \frac{n!\,[(\gamma-1)!]^2.(\alpha-\gamma+n)!}{(\alpha+2n)(\alpha+n-1)!\,(\gamma+n-1)!}. \tag{13}$$

Führt man hier für n, α, γ nach (1) wieder p, d, s ein und fügt, entsprechend Formel (33 b) des Textes, noch den Faktor 2 hinzu, so erhält man die Formel (34) des Textes.

4. In ähnlicher Weise läßt sich das Integral

$$K_{nn} = \int_0^1 t.t^{\gamma-1}.(1-t)^{\alpha-\gamma}.X_n.X_n\,dt \tag{14}$$

berechnen. Man wendet zuerst (3 a) an und integriert partiell; der ausintegrierte Teil verschwindet und es bleibt:

$$K_{nn} = \frac{1}{n(n+\alpha)}.\int_0^1 t^{\gamma}.(1-t)^{\alpha+1-\gamma}.X_n'(X_n+t.X_n')\,dt,$$

$$K_{nn} = \frac{1}{n(n+\alpha)}\left\{\int_0^1 t^{\gamma}(1-t)^{\alpha+1-\gamma}.X_n.X_n'\,dt + \int_0^1 t.t^{\gamma}(1-t)^{\alpha+1-\gamma}.X_n'.X_n'\,dt\right\}. \tag{14 a}$$

In beiden Integralen wendet man jetzt (3 b) an und integriert partiell: die ausintegrierten Teile verschwinden und es bleibt:

$$K_{nn} = \frac{1}{n(n-1)(n+\alpha)(n+\alpha+1)}.\left\{2\int_0^1 t^{\gamma+1}.(1-t)^{\alpha+2-\gamma}.X_n'.X_n''.dt + \int_0^1 t.t^{\gamma+1}.(1-t)^{\alpha+2-\gamma}.X_n''.X_n''.dt\right\}. \tag{14 b}$$

Anwendung von (3 c) in beiden Integralen und partielle Integration liefert:

$$K_{nn} = \frac{1}{n(n-1)(n-2)(n+\alpha)(n+\alpha+1)(n+\alpha+2)} .\left\{3\int_0^1 t^{\gamma+2}.(1-t)^{\alpha+3-\gamma}.X_n''.X_n'''dt + \int_0^1 t.t^{\gamma+2}.(1-t)^{\alpha+3-\gamma}.X_n'''.X_n'''\,dt\right\}. \tag{14 c}$$

*

In dieser Weise fährt man fort, bis zum ersten Male in beiden Integralen die Konstante $X_n^{(n)}$ auftritt. Im ersten Integral erscheint dann zu gleicher Zeit $X_n^{(n-1)}$. Nun sind die beiden letzten Glieder von X_n:

$$\left.\begin{aligned} & a_{n-1} \cdot t^{n-1} + a_n \cdot t^n, \\ & \text{wo} \\ a_{n-1} &= (-1)^{n-1} \cdot \frac{n(n-1)\dots 2 \cdot (\alpha+n)(\alpha+n+1)\dots(\alpha+2n-2)}{\gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+n-2)\cdot(n-1)!}, \\ a_n &= (-1)^n \cdot \frac{n!(\alpha+n)\dots(\alpha+2n-1)}{\gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+n-1)\cdot n!}. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Daher

$$\left.\begin{aligned} X_n^{(n-1)} &= (n-1)!\, a_{n-1} + n!\, a_n \cdot t, \\ X_n^{(n)} &= n!\, a_n. \end{aligned}\right\}. \quad (16)$$

Also wird:

$$\begin{aligned} K_{nn} = & \frac{1}{n!(\alpha+n)\dots(\alpha+2n-1)} \\ & \cdot \left\{ n \cdot n!\, a_n \left[(n-1)!\, a_{n-1} \cdot \int_0^1 t^{\gamma+n-1} \cdot (1-t)^{\alpha+n-\gamma} \cdot dt \right.\right. \\ & \left.\left. + n!\, a_n \cdot \int_0^1 t^{\gamma+n} \cdot (1-t)^{\alpha+n-\gamma} \cdot dt \right] + (n!)^2 \cdot a_n^2 \cdot \int_0^1 t^{\gamma+n} \cdot (1-t)^{\alpha+n-\gamma} \cdot dt \right\} \\ = & \frac{a_n}{(\alpha+n)\dots(\alpha+2n-1)} \cdot \left\{ n!\, a_{n-1} \cdot \int_0^1 t^{\gamma+n-1} \cdot (1-t)^{\alpha+n-\gamma} \cdot dt \right. \\ & \left. + (n+1)!\, a_n \cdot \int_0^1 t^{\gamma+n} \cdot (1-t)^{\alpha+n-\gamma} \cdot dt \right\} \\ = & \frac{a_n \cdot n!}{(\alpha+n)\dots(\alpha+2n-1)} \cdot \left\{ a_{n-1} \cdot \frac{(\gamma+n-1)!\,(\alpha+n-\gamma)!}{(\alpha+2n)!} \right. \\ & \left. + (n+1) \cdot a_n \cdot \frac{(\gamma+n)!\,(\alpha+n-\gamma)!}{(\alpha+2n+1)!} \right\} \end{aligned}$$

oder, wenn man die Werte von a_{n-1} und a_n aus (15) einsetzt, nach kurzer Rechnung:

$$K_{nn} = \frac{n!\,[(\gamma-1)!]^2\,(\alpha+n-\gamma)!\,\{2n(\alpha+n)+\gamma(\alpha-1)\}}{(\alpha+n-1)!\,(\gamma+n-1)!\,(\alpha+2n-1)(\alpha+2n)(\alpha+2n+1)}. \quad (17)$$

Führt man hier wieder anstatt n, α, γ die Größen p, d, s nach (1) ein und multipliziert, entsprechend der Formel (43) des Textes, mit 2, so erhält man den in Formel (43) des Textes angegebenen Wert des Integrals $K(d, s, p)$.

Optische Instrumente für Untersuchungen im Ultra-Rot und Ultra-Violett.

Von **Carl Leiss**, Berlin-Steglitz.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. August 1926.)

In dieser Mitteilung werden drei neuere Instrumente beschrieben, von denen das erste ein Ultra-Rot-Spektrometer mit Stahlspiegeln und Steinsalzprisma für das Gebiet von 0,3 bis 15 μ, das zweite einen Universal-Monochromator mit Quarzoptik mit automatischer Fokussierung der Linsen für das Gebiet von 0,2 bis 4,2 μ, und das dritte einen Ultra-Violett-Doppelmonochromator mit zwei feststehenden 60°-Prismen und automatischer Fokussierung der Linsen für das Gebiet von 0,2 bis 0,5 μ betrifft.

1. Ultra-Rot-Spektrometer mit Wellenlängentrommel und Steinsalzprisma für das Gebiet von 0,3 bis 15 μ.

Bei den bekannten Rubensschen U.-R.-Spektrometern wird zur Erhaltung der konstanten Ablenkung ein sogenannter Fuchs-Wadsworth-Spiegel, der parallel der dritten, nicht brechenden Prismafläche steht, angewendet. Die Spiegelarme stehen dabei parallel zueinander. Bei dem hier kurz zu beschreibenden Instrument wird ein Reflektor benutzt, der so gestellt ist, daß die Achsen der beiden Fernrohre einen Winkel von 90° einschließen. Der Drehpunkt für das Dispersionssystem liegt hierbei im Schnittpunkt der verlängert gedachten Spiegelebene und der Halbierungslinie des Prismas.

Die Drehung des Prismas P mit dem Reflektor R geschieht analog derjenigen des von mir früher[1]) beschriebenen Instruments. Eine „Schraube ohne Ende“ greift in ein mit „Schnecke“ versehenes Bogensegment ein, wobei jede volle Schraubenumdrehung 1° entspricht. Die Teiltrommel T auf der Schraube ist mit Spiralnut versehen und hat eine Einteilung von 0,3 bis 15 μ, mit Intervallen von 0,1 μ. Bei 0,589 μ (Na-Linie) ist noch ein besonderer Teilstrich zum Zwecke der Justierung des Instruments angebracht. Die Dispersion des Steinsalzprismas von 60° beträgt von der Na-Linie bis 15 μ etwa 8°.

---

[1]) C. Leiss, ZS. f. Phys. **36**, 60, 1926.



Als Fernrohre dienen Spiegelfernrohre mit Konkavspiegeln aus nicht rostendem Stahl[1]) von 5 cm freier Öffnung bei 23,5 cm Brennweite (1 : 4,7). Diese Spiegel besitzen, ebenso wie der Reflektor *R*, an der Basis ihrer Halter je zwei Justierschrauben, mit denen die Spiegel um eine horizontale Achse geneigt werden können. Ebenso sind alle drei Spiegel für die Justierung drehbar und klemmbar.

Die runden, symmetrisch regulierbaren Spalte Sp_1 und Sp_2 sind für die genaue Fokussierung verschiebbar und klemmbar; die Spalte haben eine Maximalhöhe von 2 cm, und es kann die Spalthöhe durch eine symmetrische Regulierung bis auf einige Millimeter Höhe reduziert werden. Statt

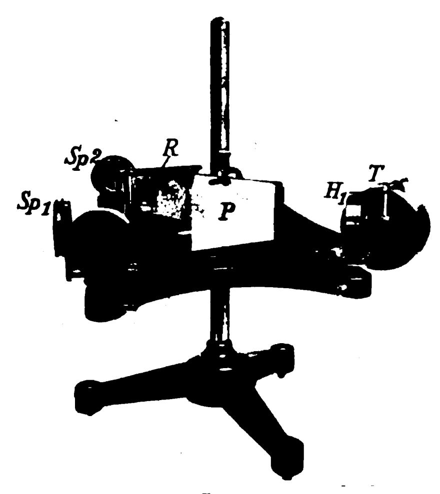


Fig. 1.

Ultra-Rot-Spektrometer mit Wellenlängentrommel und Steinsalzprisma für das Gebiet von 0,3 μ bis 15 μ.

das Bild des Spaltes Sp_2 durch eine Linse oder durch einen Spiegel auf die Thermosäule zu projizieren, kann auch der Spalt durch die Thermosäule direkt ersetzt bzw. Spalt gegen Thermosäule auswechselbar eingerichtet werden.

Für die Justierung des Apparats sind alle erforderlichen Einrichtungen vorhanden. Die drei Spiegel sind drehbar und neigbar und beide

---

[1]) Mit gütiger Erlaubnis des Herrn Direktor Dr. Karl Mey von der Osram-Gesellschaft hat auf meine Bitte hin Herr Dr. H. Kreusler auch vorzügliche Nickelspiegel auf Glas durch Verdampfen von Nickeldraht im Hochvakuum hergestellt. Ich bin den genannten Herren für diese Unterstützung auch an dieser Stelle sehr verbunden.

Bilateralspalte fokussierbar. Die Wellenlängentrommel kann unter Festhalten ihres Drehknopfes auf ihrer Achse für die Einstellung der Na-Linie in das Minimum der Ablenkung gedreht werden. Für die Justierung verfährt man am besten wie folgt: Nach dem Aufsetzen des Prismas stellt man dasselbe für die Na-Linie in das Minimum der Ablenkung, wobei man die Na-Linie mit einer Lupe im Spalt Sp_2 beobachtet. Die Wellenlängentrommel ist angenähert auf „589" eingestellt. Hat man durch Drehen des Prismas und der Wellenlängentrommel die Na-Linie genau in den Sekundärspalt Sp_2 gestellt, dann hat man nur noch die Wellenlängentrommel durch Drehen auf ihrer Achse unter Festhalten des Drehknopfes so einzustellen, daß der Zeiger (Index) auf 589 zeigt. Will man nachprüfen, ob der Verlauf der Strahlen ein korrekter ist, dann entfernt man den Planspiegel R, den Spalt Sp_2 und den Spiegel H_2, läßt Licht (am besten weißes) in den Primärspalt Sp_1 fallen und blickt bei genügendem Abstand des Auges in der Richtung der austretenden Strahlen auf die Austrittsfläche des Prismas. Durch Drehen des Primärspaltes Sp_1 bringt man das Spektrum in die Mitte der Austrittsfläche. Jetzt setzt man den Planspiegel R auf und blickt in diesen in der Richtung des Sekundärspiegels H_2 und dreht den Planspiegel R, bis das Spektrum gleichfalls in der Mitte von R erscheint. Nun setzt man den Sekundärspiegel H_2 auf und dreht diesen, bis das Spektrum in oder durch Sp_2 sichtbar ist. Um noch zu prüfen, ob das Spektrum gut in der Mitte von Sp_2 steht, schnürt man Sp_1 der Höhe nach auf etwa 10 mm ein, während Sp_2 seine volle Höhe behält. Man sieht nun beim Betrachten mit der Lupe sehr genau, ob das kurze Spektrum in der Mitte von Sp_2 steht. Ist das nicht der Fall, dann braucht man nur entsprechend mit den beiden am Fuße des Planspiegels angebrachten Schrauben zu berichtigen.

Behandlung von Steinsalzprismen usw. Für diejenigen, die noch wenig mit Steinsalz gearbeitet haben, mögen einige Winke gegeben sein:

Polierte Steinsalzflächen müssen gut vor feuchter Luft geschützt werden. Zeigen die Flächen Flecke usw., dann kann man diese meist durch Reiben mit einem Lederläppchen — eventuell unter Verwendung von ganz wenig Polierrot oder Zinnasche — entfernen.

Haben die polierten Flächen durch Einwirkung von Feuchtigkeit mehr gelitten, dann muß man sie nach vorherigem Abschleifen mit feinem Schmirgel auf ebener Platte polieren. Dies geschieht am besten auf Seide, die auf eine ebene Glasplatte geklebt oder gespannt ist. Als Poliermittel

verwendet man Zinnasche oder Polierrot, mit Spiritus angefeuchtet. Das Anfassen polierter Steinsalzflächen empfiehlt sich nur mit Lederhandschuhen.

2. Quarz-Monochromator für das U.-V.-Gebiet von 200 mμ bis zum U.-R.-Gebiet von 4,2 μ, mit Wellenlängentrommel.

Die bisher bekannt gewordenen Quarz-Monochromatoren mit Prismen mit konstanter Ablenkung nach Straubel fanden nur Verwendung für das U.-V.-Gebiet. Bei dem nachfolgend kurz beschriebenen Instrument,

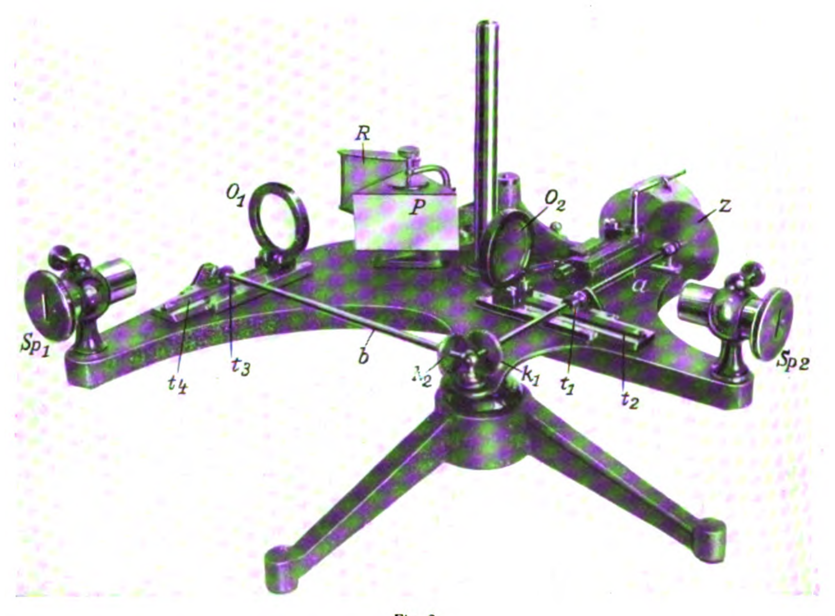


Fig. 2.

Quarz-Monochromator für das U.-V.-Gebiet von 0,2 μ bis zum U.-R.-Gebiet von 4,2 μ mit Wellenlängentrommel.

das die Verwendung von 200 mμ bis 4,2 μ gestattet, dient als Dispersionssystem ein Cornusches Quarzprisma mit Reflektor.

Die beiden optischen Achsen der Spalte und der zugehörigen Quarzobjektive stehen fest unter einem Winkel von 90°. Das Dispersionssystem und der zugehörige Reflektor werden durch eine Schraube ohne Ende mit Spiralnuttrommel T gedreht. Letztere trägt die Einteilung von 200 mμ bis 4,2 μ. Gleichzeitig mit der Einstellung des Dispersionssystems fokussieren sich die beiden Quarzobjektive automatisch, und zwar

in gleicher Weise wie bei dem früher[1]) beschriebenen Doppelmonochromator.

Sp_1 und Sp_2 sind die beiden symmetrischen Spalte, die sich bis 2 mm öffnen lassen und symmetrische Höhenbegrenzung von 0,5 bis 2 cm besitzen. Die jeweilige Spaltweite und -höhe kann an zwei Skalen auf dem Rande der Spalte auf 0,1 mm abgelesen werden. Die Spalte sitzen mit ihren Hülsen in klemmbaren Röhren, in denen sie leicht fokussierbar sind.

Die Objektive O_1 und O_2 haben für Na-Licht eine Brennweite von 210 mm bei einer freien Öffnung von 42,5 mm. Die Gesamtverschiebung der Objektive behufs Fokussierung für das Gebiet von 200 mμ bis 4,2 μ beträgt = 74,5 mm.

Das Quarz-Cornu-Prisma P mit Reflektor R[2]) ist befestigt auf einem Tisch, welcher durch eine Schraube ohne Ende mit der Teiltrommel T gedreht wird. Damit man das Spektrum gut symmetrisch in den Austrittsspalt Sp_2 bringen kann, besitzt der Reflektor zwei Justierschrauben mit Gegenfeder. Als Reflektor dient eine dünne, senkrecht zur Achse geschnittene Quarzplatte mit Spiegelbelag auf der Rückseite, der nach dem Tätigkeitsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt[3]) im U.-V.-Gebiet bei 250 mμ noch ein Reflexionsvermögen von etwa 80 Proz. hat. Das Reflexionsvermögen dieses Spiegels ist über das ganze hier in Frage kommende Gebiet fast gleichmäßig, im Ultrarot sogar noch höher. Diesen Spiegelbelag — durch thermische Verdampfung im Hochvakuum hergestellt — verdanke ich der Freundlichkeit der Herren Dr. Karl Mey und Dr. H. Kreusler von der Osram-Gesellschaft.

Für die automatische Fokussierung der beiden Objektive O_1 und O_2 befindet sich auf der Bewegungsschraube für das Dispersionssystem ein Zahnrad, welches in ein größeres Zahnrad z eingreift. Dieses Zahnrad z sitzt auf einer Welle a mit dem Triebrädchen t_1, das in die Zahnstange t_2 eingreift. t_2 ist fest auf dem Schlitten befestigt, der das Objektiv O_2 trägt. Am Ende der Welle a sitzt das Kegelrad k_1, und dieses

[1]) C. Leiss, ZS. f. Phys. **34**, 106—108, 1925.

[2]) Die Anwendung eines Reflektors zur Erhaltung der konstanten Ablenkung ist ja bei dem Straubelschen Quarzprisma nicht erforderlich. Aber die Herstellung eines Straubelprismas für ein Objektiv von 42 mm würde auf die größten Schwierigkeiten bei der Beschaffung der großen optisch reinen Quarzstücke stoßen. Und wären sie in der erforderlichen Größe wirklich zu beschaffen, dann wäre der Preis eines solchen Prismas kaum erschwinglich.

[3]) ZS. f. Instrkde. **46**, 176, 1926.



greift in das Kegelrad k_2 ein, welches auf der Welle b mit dem Triebrad t_3 sitzt und die Fortbewegung der Zahnstange t_4 mit dem Objektivschlitten O_1 besorgt.

Die Dispersion zwischen 200 mμ bis 4,2 μ beträgt etwa $17^1/_2{}^0$.

Die Justierung des Apparats erfolgt in gleicher Weise wie früher[1]) erläutert.

3. Doppelmonochromator mit Quarzoptik für das Gebiet von 200 mμ bis 2000 mμ.

Beschrieben wird ein Doppelmonochromator mit Quarzoptik, bei dem die beiden 60°-Prismen — wie bei dem von C. P. van Cittertschen Apparat mit Glasoptik — feststehen und der mittlere Spalt, auf dem sich

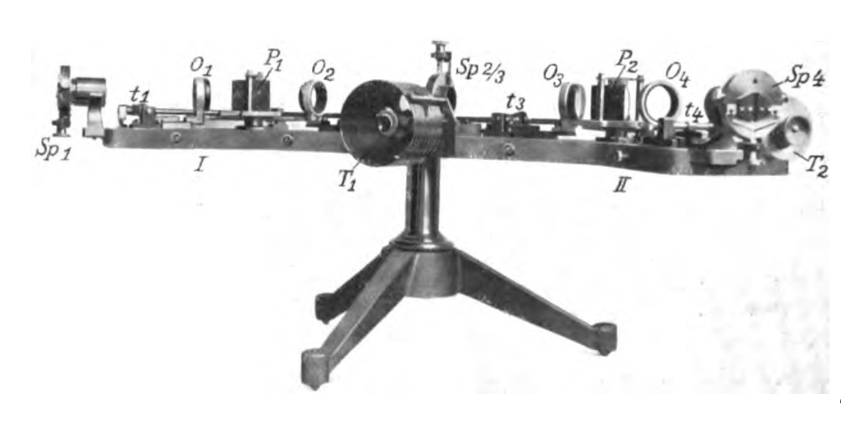


Fig. 3.
Doppelmonochromator mit Quarzoptik für das Gebiet von 0,2 μ bis 2 μ.

das aus dem Vorzerleger austretende Spektrum abbildet, in seiner Ebene meßbar verschoben wird.

In meiner früheren Mitteilung[2]) habe ich zwei neuere Doppelmonochromatoren, den einen für das sichtbare und den anderen für das U.-V.-Gebiet bestimmt, beschrieben. Bei ersterem kommen feststehende Prismen von 60°, bei letzterem drehbare Prismen mit konstanter Ablenkung von 90° zur Anwendung.

Bei Anwendung von Quarzoptik liegen ja die Verhältnisse nicht ganz so einfach wie bei Glasoptik, weil achromatische Linsen aus bekannten Gründen nicht anwendbar sind. Für jedes Wellenlängengebiet, in dem

---

1) ZS. f. Phys. **34**, 107, 1925.
2) ZS. f. Phys. **34**, 103—108, 1918.

gearbeitet werden soll, müssen auch die Objektive — und es sind in diesem Falle vier — fokussiert werden. Diese Fokussierung erfolgt nun hierbei ganz ähnlich, wie dies bereits bei meinem in vorgenannter Mitteilung, S. 106—108, beschriebenen Apparat der Fall ist. Nur hat man bei diesem Apparat mit feststehenden Prismen und verschiebbarem Mittelspalt nicht mehr an zwei Trommeln einzustellen, sondern nur an der einen Trommel, die mit der Schraube für die Verschiebung des Mittelspaltes verbunden ist.

P_1 und P_2 sind die beiden Quarzprismen nach Cornu von 60^0 der beiden ganz gleichen Monochromatoren I und II. Sp_1 ist der Primärspalt, $Sp_{2/3}$ ist der durch einen Schlitten mit der Schraubentrommel T_1, verschiebbare Sekundärspalt des Vorzerlegers I und der Primärspalt des Hauptzerlegers II, und Sp_4 der Sekundärspalt von II (der eigentliche Austrittsspalt). O_1 bis O_4 sind die Quarzobjektive, von denen jedes auf einem Schlitten befestigt ist. Jeder Schlitten trägt eine Zahnstange, in die ein Trieb eingreift. Ein Gestänge mit 12 Kegelrädern, an dessen Ende die mit Wellenlängenteilung versehene Trommel T_2 mit dem Drehknopf sitzt, sorgt für die Übertragung der Bewegungen auf die Triebachse t_1 bis t_4. Irgendwelchen toten Gang von praktischer Bedeutung besitzt dieser automatische Mechanismus für die Objektive, deren Gesamtbewegung je etwa 25 mm beträgt, nicht.

Fokus der Objektive für Na-Licht 160 mm, für $200\,\mathrm{m}\mu = 135\,\mathrm{mm}$ bei 30 mm freier Öffnung.

Die Justierung oder Nachprüfung des Apparats vollzieht sich wie folgt: In $Sp_{2/3}$ klemmt man das beigegebene Urangläschen, beleuchtet Sp_1 mit Röhren- oder Funkenlicht, löst unten die Klemmschraube für die Drehachse von P_1, stellt eine Linie des kurzwelligen Gebiets von bekannter Wellenlänge, z. B. eine der Cd-Linien No. 17 oder 18 (274,9 und 257,3 mμ), auf die Mitte des fluoreszierenden Gläschens ein, wobei man das Gläschen bzw. die fluoreszierende Linie schräg von oben her mit einer Handlupe beobachtet und $Sp_{2/3}$ verschiebt, bis die fluoreszierende Linie während des Vor- und Rückwärtsdrehens von P_1 im Minimum der Ablenkung verbleibt. Dann wird die Achse von P_1 wieder fixiert, und $Sp_{2/3}$ verbleibt an seinem Ort (nicht mehr an T_1 drehen). Nunmehr nimmt man das Urangläschen aus $Sp_{2/3}$ und klemmt es in Sp_4, löst die Achse des Prismas P_2 und verfährt in genau gleicher Weise. Zeigt sich nun, daß die gleiche fluoreszierende Linie nicht genau in der Mitte des Spaltes erscheint, während man das Prisma vor- und rückwärts dreht — also in der Minimumstellung —, dann muß eine etwa erforderliche kleine Korrektion durch geringes seitliches Verschieben eines der beiden (oder beider) Objektive O_3

und O_4, die je mit zwei Schrauben auf dem Schlitten befestigt sind, vorgenommen werden.

Jedes durch den meßbar verschiebbaren Spalt $Sp_{2/3}$ herausgegriffene Gebiet wird — wenn die Justierung des Apparats durchgeführt ist — auch im Spalt Sp_4 mit doppelter Dispersion erscheinen und beim Austritt aus Sp_4 immer die gleiche Richtung haben.

Die Dispersion jedes der beiden Prismen beträgt von 500 mμ bis 200 mμ = 9° 45'.

Die Spalte sind symmetrisch mit Trommel zur Messung der Spaltweite.

Über den ganzen Apparat läßt sich eine innen gut mattierte Lichtschutzkappe setzen und festklemmen. Außerhalb dieser liegen nur die Spalte Sp_1 und Sp_4, sowie die Trommeln T_1 und T_2.

Zur Frage nach der Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms.

(Bemerkung zu der Arbeit von J. Kasarnowsky.)

Von G. Joos in Jena und G. F. Hüttig in Prag.

(Eingegangen am 25. August 1926.)

Kürzlich[1]) erhob Herr Kasarnowsky gegen die von uns[2]) für die Elektronenaffinität des Wasserstoffs berechnete Zahl von + 23 kcal Bedenken und gelangte auf Grund einer etwas anderen Rechnung und unter Verwendung anderer Versuchsdaten zu dem Ergebnis, daß die Elektronenaffinität des Wasserstoffs jedenfalls negativ ist, d. h. daß die Anlagerung eines zweiten Elektrons an den Wasserstoffkern nur unter Energiezufuhr möglich ist. Diese Diskrepanz rührt weniger von der Verschiedenheit der Rechnung her, als von der ganz verschiedenen Bewertung des vorliegenden Versuchsmaterials. Während wir nämlich unsere Berechnung auf die aus den Dichten berechneten Gitterenergien von NaH, KH, RbH und CsH stützten, zieht Verf. die für die Dichten von Moissan[3]) bestimmten Werte als experimentell nicht einwandfrei in Zweifel. Hätten wir allerdings bei NaH mit einem Molvolumen von 15,15 gerechnet, wie Herr Kasarnowsky durch extrapolatorische Anwendung der von Fajans und Grimm aufgestellten Linearbeziehungen findet, statt mit dem experimentellen Wert von 26,1, so hätte auch unser Rechenverfahren einen negativen Wert ergeben. Indes wurde die Dichte des NaH von einem von uns (G. F. Hüttig gemeinschaftlich mit F. Brodkorb) an eigenen Präparaten nachgeprüft und in Übereinstimmung mit Moissan gefunden. Eine endgültige Klärung dieser Frage erhoffen wir von der Auswertung einer röntgenographischen Aufnahme von NaH.

Bis dahin möchten wir eine eingehendere Diskussion der von Herrn Kasarnowsky vorgebrachten Gründe verschieben, halten aber vorderhand an dem auch modellmäßig sehr plausiblen Wert von + 20 bis 30 kcal fest.

Jena/Prag, August 1926.

---

1) ZS. f. Phys. **38**, 12, 1926.

2) ZS. f. Elektrochem. **32**, 201, 294, 1926.

3) H. Moissan, C.R. **134**, 18, 72, 1902; **136**, 587, 1903.

Zur Theorie der erzwungenen Schwingungen.

Von **Harry Schmidt** in Cöthen.

(Eingegangen am 26. August 1926.)

Unterliegt ein schwingungsfähiges System dem Einfluß einer unstetigen periodischen Störungskraft, so werden erfahrungsgemäß an den Unstetigkeitsstellen der Störung die Eigenschwingungen des Systems stets neu erregt. Diese Tatsache wird in der nachstehenden Mitteilung formelmäßig zum Ausdruck gebracht.

1. Bei der theoretischen Behandlung der Frage, wie sich ein schwingungsfähiges System, dessen Bestimmungsstücke durch lineare Relationen miteinander verbunden sind, unter dem Einfluß einer periodischen äußeren Kraft verhält, pflegt man sich die erregende Kraft in eine Fouriersche Reihe entwickelt zu denken, und die Lösung auf Grund des fundamentalen linearen Superpositionsprinzips in Form von trigonometrischen Reihen anzusetzen. Nun stellt natürlich diese formale Lösung eine wirkliche Lösung dann und nur dann dar, wenn sich die beim Einführen in die Systemgleichungen erforderlichen Differentialoperationen gliedweise auf jene Reihen in Anwendung bringen lassen, eine Bedingung, die jedoch selbst bei praktisch wichtigen Beispielen durchaus nicht immer erfüllt zu sein braucht. Betrachten wir etwa den einfachen Fall eines Systems mit einem Freiheitsgrad, wie er durch die Gleichung

$$m \cdot x''(t) + p \cdot x'(t) + c \cdot x(t) = K(t) \qquad (1,\ 1)$$

mit

$$K(t \pm \nu \cdot 2\tau) = K(t), \qquad (\nu = 1, 2, 3, \ldots) \qquad (1,\ 11)$$

sowie mit konstantem positiven m, p und c charakterisiert wird, so erhalten wir, wenn

$$K(t) = \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu \cdot e^{\frac{\pi i}{\tau} \mu t} \qquad (1,\ 2)$$

mit

$$c_\mu = \frac{1}{2\tau} \int_0^{2\tau} K(t)\, e^{-\frac{\pi i}{\tau} \mu t}\, dt \qquad (1,\ 21)$$

geschrieben wird, auf dem genannten Wege als allgemeine Lösung den Ansatz

$$x = e^{-\frac{p}{2m} t} \cdot \{ C_1 \cdot \cos(\omega t) + C_2 \cdot \sin(\omega t) \} + \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} d_\mu \cdot c_\mu \cdot e^{\frac{\pi i}{\tau} \mu (t - \vartheta_\mu)}, \qquad (1,\ 3)$$

wobei C_1 und C_2 die beiden willkürlichen Integrationskonstanten bedeuten, sowie

$$\omega^2 = \frac{c}{m} - \frac{p^2}{4 m^2}, \tag{1, 3 1}$$

ferner

$$d_\mu^2 = \frac{1}{\left(c - m \frac{\pi^2}{\tau^2} \mu^2\right)^2 + p^2 \frac{\pi^2}{\tau^2} \mu^2} \tag{1, 3 2}$$

und

$$\frac{\pi}{\tau} \mu \cdot \psi_\mu = \operatorname{arctg} \frac{p \frac{\pi}{\tau} \mu}{c - m \frac{\pi^2}{\tau^2} \mu^2} \tag{1, 3 3}$$

zu setzen ist. Mit den Anfangsbedingungen

$$x(0) = x'(0) = 0$$

ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} C_1 &= -\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu d_\mu e^{-\frac{\pi i}{\tau} \mu \cdot \psi_\mu}, \\ C_2 &= -\frac{p}{2 m \omega} \cdot \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu d_\mu e^{-\frac{\pi i}{\tau} \mu \cdot \psi_\mu} - \frac{\pi i}{\omega \tau} \cdot \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} \mu c_\mu d_\mu e^{-\frac{\pi i}{\tau} \mu \cdot \psi_\mu}. \end{aligned}\right\} \tag{1, 3 4}$$

Die hierbei in (1, 3) auftretende Reihe läßt sich sicher zweimal gliedweise differenzieren, falls $K(t)$ stetig ist und eine stückweise stetige erste Ableitung $K'(t)$ besitzt; dagegen sind bei weniger engen Voraussetzungen bezüglich der Funktion $K(t)$ spezielle Untersuchungen hinsichtlich der zweimaligen gliedweisen Differenzierbarkeit des Ansatzes (1, 3) erforderlich, und infolgedessen darf insbesondere die Behauptung, daß ein schwingungsfähiges System unter dem Einfluß einer äußeren periodischen Kraft eine von einer gedämpften, mithin mehr oder minder rasch abklingenden Eigenschwingung überlagerte erzwungene Schwingung ausführt, keineswegs in voller Allgemeinheit aufgestellt werden.

2. Ein einfaches Beispiel dafür, daß die soeben formulierte Behauptung tatsächlich unzutreffend wird, bietet (1, 1) unter Beibehaltung von (1, 1 1) mit

$$K(t) = \begin{cases} K_0 & \text{für } 0 < t < \tau, \\ 0 & \phantom{\text{für }} \tau < t < 2\tau. \end{cases} \tag{2, 1}$$

Dieser Fall findet sich bei der Prüfung von Oszillographen realisiert, wobei mit Hilfe eines rotierenden Unterbrechers eine Gleichspannung in

periodischem Wechsel an- und abgeschaltet wird. Das Oszillogramm zeigt alsdann gedämpfte Eigenschwingungen, die jedoch bei jeder An- oder Abschaltung erneut angefacht werden. Eine formelmäßige Darstellung dieser Erscheinung hat bereits F. Emde[1]) für den Fall gegeben, daß die Inbetriebsetzung des Unterbrechers zeitlich sehr weit zurückliegt; wir wollen sie hier zur Vorbereitung der im fünften Abschnitt anzustellenden allgemeineren Betrachtung für beliebige Zeitpunkte durchführen.

Zu diesem Zweck beweisen wir zunächst den folgenden Satz. Sei $f(z)$ eine analytische Funktion der komplexen Variablen $z = x + iy$, die lediglich isolierte Nullstellen mit Realteilen kleiner als $a > 0$ besitzt und für die

$$\lim_{z \to \infty} \frac{1}{|f(z)|} = M \tag{2, 2}$$

gilt. Setzen wir dann, unter z_0 eine Zahl verstanden, deren Realteil gleichfalls kleiner als a ist, in einer hinreichend kleinen Umgebung einer s_σ-fachen Nullstelle z_σ ($\sigma = 0, 1, 2, \ldots$) der Funktion $(z - z_0) \cdot f(z)$

$$\frac{1}{(z - z_0) \cdot f(z)} = \sum_{\lambda=1}^{s_\sigma} \frac{A_\lambda^{(\sigma)}}{(z - z_\sigma)^\lambda} + \varphi_\sigma(z) \tag{2, 2 1}$$

mit

$$\lim_{z \to z_\sigma} (z - z_\sigma) \cdot \varphi_\sigma(z) = 0,$$

so gilt

$$\int_{a - i\infty}^{a + i\infty} \frac{e^{tz}}{(z - z_0) \cdot f(z)}\, dz = \begin{cases} 2\pi i \cdot \sum\limits_\sigma \sum\limits_{\lambda=1}^{s_\sigma} e^{t z_\sigma} A_\lambda^{(\sigma)} \cdot \dfrac{t^{\lambda - 1}}{(\lambda - 1)!}, & \text{falls } t > 0; \\ 0, \quad \text{falls } t < 0, \end{cases} \tag{2, 3}$$

wobei das Integral längs der zu der imaginären Achse parallelen Geraden

$$z = a + iy \quad (-\infty < y < +\infty)$$

zu erstrecken ist. Bezeichnen wir nämlich mit H_1 den linken Halbkreis über der Strecke $(a - iR,\ a + iR)$, so kann für $t > 0$

$$\int_{a - i\infty}^{a + i\infty} \frac{e^{tz}}{(z - z_0) \cdot f(z)}\, dz = \lim_{R \to \infty} \int_{a - iR}^{a + iR} \frac{e^{tz}}{(z - z_0) \cdot f(z)}\, dz$$

$$= 2\pi i \cdot \sum_\sigma \text{Res.} - \lim_{R \to \infty} \int_{(H_1)} \frac{e^{tz}}{(z - z_0) \cdot f(z)}\, dz \tag{2, 4}$$

---

[1]) F. Emde, Elektrotechn. u. Maschinenbau 28, 1067, 1910.

gesetzt werden, falls der rechts stehende Limes existiert, und falls mit $\sum_\sigma$ Res. die Summe der Residuen von $\frac{e^{tz}}{(z-z_0)\cdot f(z)}$ in den sämtlichen singulären Stellen z_σ $(\sigma = 0, 1, 2, \ldots)$ bezeichnet wird. Das Residuum von $\frac{e^{tz}}{(z-z_0)\cdot f(z)}$ in z_σ aber ist durch

$$e^{tz_\sigma}\cdot\sum_{\lambda=1}^{s_\sigma} A_\lambda^{(\sigma)}\cdot\frac{t^{\lambda-1}}{(\lambda-1)!}$$

gegeben, so daß

$$2\pi i\cdot\sum_\sigma \text{Res.} = 2\pi i\cdot\sum_\sigma\sum_{\lambda=1}^{s_\sigma} e^{tz_\sigma}\cdot A_\lambda^{(\sigma)}\cdot\frac{t^{\lambda-1}}{(\lambda-1)!} \tag{2, 41}$$

wird. Ferner gilt auf H_1 für $R > a + |z_0|$

$$z = a + R(\cos\varphi + i\sin\varphi), \qquad \left(\frac{\pi}{2} \leqq \varphi \leqq \frac{3\pi}{2}\right),$$

also

$$|z'| = |R(-\sin\varphi + i\cos\varphi)| \leqq R$$

und

$$|z - z_0| \geqq R - a - |z_0|;$$

außerdem kann R wegen (2, 2) so gewählt werden, daß auf H_1

$$\left|\frac{1}{f(z)}\right| \leqq \mu_1(R)$$

gesetzt werden darf, so daß sich wegen

$$\left|e^{a + R(\cos\varphi + i\sin\varphi)}\right| = e^{a + R\cos\varphi}$$

und

$$\sin\varphi > \frac{\varphi}{2} \quad \text{für} \quad 0 \leqq \varphi \leqq \frac{\pi}{2}$$

die Abschätzung

$$\left|\int_{(H_1)}\frac{e^{tz}}{(z-z_0)\cdot f(z)}\,dz\right| \leqq \int_{\pi/2}^{3\pi/2} e^{at + Rt\cos\varphi}\cdot\frac{\mu_1(R)\cdot R}{R - a - |z_0|}\,d\varphi$$

$$= \frac{Re^{at}\mu_1(R)}{R-a-|z_0|}\cdot\int_0^\pi e^{-Rt\sin\varphi}\,d\varphi = \frac{2Re^{at}\mu_1(R)}{R-a-|z_0|}\cdot\int_0^{\pi/2} e^{-Rt\sin\varphi}\,d\varphi$$

$$< \frac{2Re^{at}\mu_1(R)}{R-a-|z_0|}\cdot\int_0^{\pi/2} e^{-Rt\cdot\frac{\varphi}{2}}\,d\varphi = \frac{4e^{at}\mu_1(R)}{t(R-a-|z_0|)}\cdot\left\{1 - e^{-\frac{Rt\pi}{4}}\right\}$$

ergibt, aus der wegen

$$\lim_{R\to\infty}\mu_1(R) = M,$$

da ja $t > 0$ vorausgesetzt wurde, sofort

$$\lim_{R \to \infty} \int_{(H_1)} \frac{e^{tz}}{(z - z_0) \cdot f(z)} \, dz = 0$$

folgt. Also gilt gemäß (2, 4) und (2, 4 1)

$$\int_{a - i\infty}^{a + i\infty} \frac{e^{tz}}{(z - z_0) \cdot f(z)} \, dz = 2\pi i \cdot \sum_{\sigma} \sum_{\lambda=1}^{s_\sigma} e^{t z_\sigma} A_\lambda^{(\sigma)} \cdot \frac{t^{\lambda - 1}}{(\lambda - 1)!} \qquad (t > 0).$$

Für $t < 0$ erhalten wir, unter H_2 den rechten Halbkreis über der Strecke $(a - iR,\ a + iR)$ verstanden,

$$\int_{a - i\infty}^{a + i\infty} \frac{e^{tz}}{(z - z_0) \cdot f(z)} \, dz = \lim_{R \to \infty} \int_{a - iR}^{a + iR} \frac{e^{tz}}{(z - z_0) \cdot f(z)} \, dz = \lim_{R \to \infty} \int_{(H_2)} \frac{e^{tz}}{(z - z_0) \cdot f(z)} \, dz,$$

da sich ja der Integrand nach Voraussetzung in dem von H_2 und von der Strecke $(a - iR,\ a + iR)$ berandeten Gebiet durchweg regulär verhält. Wie zuvor ergibt sich

$$\left| \int_{(H_2)} \frac{e^{tz}}{(z - z_0) \cdot f(z)} \, dz \right| \leqq \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} e^{at + Rt\cos\varphi} \cdot \frac{\mu_2(R) \cdot R}{R - |z_0|} \, d\varphi$$

$$= \frac{e^{at} \cdot \mu_2(R) \cdot R}{R - |z_0|} \int_0^{\pi} e^{Rt\sin\varphi} \, d\varphi < \frac{2\, e^{at} \mu_2(R) \cdot R}{R - |z_0|} \int_0^{\pi/2} e^{Rt\frac{\varphi}{2}} \, d\varphi$$

$$= \frac{4\, e^{at} \cdot \mu_2(R)}{t(R - |z_0|)} \cdot \left\{ e^{Rt\frac{\pi}{4}} - 1 \right\},$$

so daß wegen $t < 0$

$$\lim_{R \to \infty} \int_{(H_2)} \frac{e^{tz}}{(z - z_0) \cdot f(z)} \, dz = 0,$$

mithin

$$\int_{a - i\infty}^{a + i\infty} \frac{e^{tz}}{(z - z_0) f(z)} \, dz = 0 \qquad (t < 0)$$

folgt, womit (2, 3) vollständig bewiesen ist.

Besitzt die Funktion $(z - z_0) \cdot f(z)$ lediglich einfache Nullstellen z_σ $(\sigma = 0, 1, 2, \ldots)$, so geht (2, 3) in

$$\int_{a - i\infty}^{a + i\infty} \frac{e^{tz}}{(z - z_0) \cdot f(z)} \, dz = \begin{cases} 2\pi i \left[\dfrac{e^{tz_0}}{f(z_0)} + \sum_{\sigma}' \dfrac{e^{tz_\sigma}}{(z_\sigma - z_0) \cdot f'(z_\sigma)} \right], & \text{falls } t > 0; \\ 0, & \text{falls } t < 0, \end{cases} \quad (2, 5)$$

über, wobei der Strich an dem Summenzeichen andeuten soll, daß über sämtliche Werte von σ außer $\sigma = 0$ zu summieren ist. Setzt man hierin insbesondere $z_0 = 0$ und $f(z) = 1$, so ergibt sich die Beziehung

$$\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{tz}}{z}\,dz = \begin{cases} 2\pi i, & \text{falls } t > 0, \\ 0, & \text{falls } t < 0, \end{cases} \tag{2, 5 1}$$

in der jetzt a eine beliebige, wesentlich positive Zahl bedeutet.

3. Mit Hilfe von (2, 5 1) läßt sich nun die durch (2, 1) mit (1, 1 1) gegebene Funktion $K(t)$ in der Form

$$K(t) = \frac{K_0}{2\pi i} \sum_{\nu=1}^{N} (-1)^{\nu-1} \cdot \int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{[t-(\nu-1)\tau]z}}{z}\,dz \tag{3, 1}$$

darstellen, falls mit N die Anzahl sämtlicher Schaltungen (d. h. Anschaltungen bzw. Abschaltungen der Gleichspannung) bezeichnet wird. Da aber die Gleichung

$$m \,.\, x''(t) + p \,.\, x'(t) + c \,.\, x(t) = \alpha \,.\, e^{\beta t}$$

das Integral

$$x(t) = \frac{\alpha \,.\, e^{\beta t}}{m\beta^2 + p\beta + c}$$

zuläßt, so folgt aus (3, 1) auf Grund des Superpositionsprinzips als Lösung von (1, 1)

$$x(t) = \frac{K_0}{2\pi i} \cdot \sum_{\nu=1}^{N} (-1)^{\nu-1} \cdot \int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{[t-(\nu-1)\tau]z}}{z\,.\,(mz^2 + pz + c)}\,dz. \tag{3, 2}$$

Setzen wir nun

$$t = (n-1)\tau + t' \begin{pmatrix} n = 1, 2, 3, \ldots, N \\ 0 < t' \leqq \tau \end{pmatrix}$$

und beachten, daß wegen (2, 5) unter Berücksichtigung von (1, 3 1)

$$\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{[t-(\nu-1)\tau]z}}{z(mz^2+pz+c)}\,dz$$

$$= \begin{cases} \dfrac{2\pi i}{c}\left\{1 + \dfrac{e^{-\frac{p[t-(\nu-1)\tau]}{2m}}}{4m\omega^2}\left[(ip\omega - 2m\omega^2)\,e^{i\omega[t-(\nu-1)\tau]} \right.\right. \\ \left.\left. -\,(ip\omega + 2m\omega^2)\,e^{-i\omega[t-(\nu-1)\tau]}\right]\right\}, \text{ falls } t > (\nu-1)\tau, \\ 0, \quad \text{falls } t < (\nu-1)\tau, \end{cases}$$

gilt, so ergibt sich aus (3, 2)

$$x(t) = \frac{K_0}{2c}\{1-(-1)^n\} + \frac{K_0(ip\omega - 2m\omega^2)}{4mc\omega^2} e^{\left(-\frac{p}{2m}+i\omega\right)t'} \cdot \sum_{\nu=1}^{n}(-1)^{\nu-1} \cdot e^{\left(-\frac{p}{2m}+i\omega\right)(n-\nu)\cdot\tau}$$

$$- \frac{K_0(ip\omega + 2m\omega^2)}{4mc\omega^2} e^{\left(-\frac{p}{2m}-i\omega\right)t'} \cdot \sum_{\nu=1}^{n}(-1)^{\nu-1} \cdot e^{\left(-\frac{p}{2m}-i\omega\right)(n-\nu)\tau},$$

wofür sich nach Ausführung der Summationen und einer einfachen Umformung, falls zur Abkürzung

$$F = 1 + 2e^{-\frac{p}{2m}\tau} \cdot \cos(\omega\tau) + e^{-\frac{p}{m}\tau} \tag{3, 3}$$

gesetzt wird, auch

$$\left.\begin{aligned} x(t) &= \frac{K_0}{2c}\{1-(-1)^n\} \\ &- \frac{K_0}{cF}\cdot e^{-\frac{p}{2m}(t+2\tau)}\left\{\cos(\omega t) + \frac{p}{2m\omega}\sin(\omega t)\right\} \\ &- \frac{K_0}{cF}\cdot e^{-\frac{p}{2m}(t+\tau)}\left\{\cos[\omega(t+\tau)] + \frac{p}{2m\omega}\sin[\omega(t+\tau)]\right\} \\ &+ (-1)^n\cdot\frac{K_0}{cF}\cdot e^{-\frac{p}{2m}t'}\left\{\cos(\omega t') + \frac{p}{2m\omega}\sin(\omega t')\right\} \\ &+ (-1)^n\cdot\frac{K_0}{cF}\cdot e^{-\frac{p}{2m}(t'+\tau)}\cdot\Big\{\cos[\omega(t'-\tau)] \\ &\qquad + \frac{p}{2m\omega}\sin[\omega(t'-\tau)]\Big\} \end{aligned}\right\} \tag{3, 4}$$

schreiben läßt. Diese Darstellung zeigt in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß bei jeder Schaltung eine erneute Erregung von Eigenschwingungen des Oszillographen stattfindet; für hinreichend großes t (mit ungeradem $n < N$) geht sie in die von Emde (l. c. S. 1070) gefundene Näherungsformel über.

4. Ein beliebiges lineares, schwingungsfähiges System, das wir uns durch die voneinander unabhängigen Koordinaten q_ϱ charakterisiert denken, befinde sich im Zustand stabilen Gleichgewichts. Zur Zeit $t = 0$ werde eine plötzliche Störung dieses Gleichgewichtszustands dadurch verursacht, daß alsdann an irgend einer Stelle P des Systems eine für $t > 0$ konstant bleibende Kraft K_0 zu wirken beginnt. Um das Verhalten der $q_\varrho(t)$ für $t > 0$, wobei $q_\varrho(t) = 0$ für $t < 0$ vorausgesetzt

werde, zu ermitteln, stellen wir den zeitlichen Verlauf der an der Stelle P wirkenden Kraft mit Hilfe von (2, 5 1) durch

$$K(t) = \frac{K_0}{2\pi i} \cdot \int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{tz}}{z} dz \qquad (4,\ 1)$$

dar. Ist dann $q_\varrho(t)$, falls in P an Stelle von $K(t)$ die Kraft $\alpha \cdot e^{\beta t}$ wirkt, durch

$$q_\varrho(t) = \frac{\alpha \cdot e^{\beta t}}{f_\varrho(\beta)}$$

gegeben, wobei $f_\varrho(z)$ die im zweiten Abschnitt genannten Eigenschaften besitzen möge, so erhalten wir im Falle der durch (4, 1) gegebenen Kraft $K(t)$ die Lösung

$$q_\varrho(t) = \frac{K_0}{2\pi i} \cdot \int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{tz}}{z \cdot f_\varrho(z)} dz,$$

mithin gemäß (2, 3)

$$q_\varrho(t) = K_0 \cdot \sum_\sigma \sum_{\lambda=1}^{s_\sigma^{(\varrho)}} e^{t z_\sigma^{(\varrho)}} \cdot A_\lambda^{(\varrho\sigma)} \cdot \frac{t^{\lambda-1}}{(\lambda-1)!} \quad (t > 0), \qquad (4,\ 2)$$

indem wir entsprechend (2, 2 1) in einer hinreichend kleinen Umgebung einer $s_\sigma^{(\varrho)}$-fachen Nullstelle $z_\sigma^{(\varrho)}$ der Funktion $(z - z_0) \cdot f_\varrho(z)$

$$\frac{1}{(z - z_0) \cdot f_\varrho(z)} = \sum_{\lambda=1}^{s_\sigma^{(\varrho)}} \frac{A_\lambda^{(\varrho\sigma)}}{\left(z - z_\sigma^{(\varrho)}\right)^\lambda} + \varphi_\sigma^{(\varrho)}(z) \qquad (4,\ 2\,1)$$

mit

$$\lim_{z \to z_\sigma^{(\varrho)}} \left(z - z_\sigma^{(\varrho)}\right) \cdot \varphi_\sigma^{(\varrho)}(z) = 0$$

setzen. Die Beziehung (4, 2) stellt die von K. W. Wagner[1]) (in freilich nicht völlig exakter Weise) hergeleitete allgemeinere Form der Heaviside-schen Formel zur Berechnung von Einschaltvorgängen dar, die gemäß (2, 5) in die von O. Heaviside[2]) selbst angegebene Form

$$q_\varrho(t) = \frac{K_0}{f_\varrho(0)} + K_0 \cdot \sum_\sigma{}' \frac{e^{t z_\sigma^{(\varrho)}}}{z_\sigma^{(\varrho)} \cdot f_\varrho'\left(z_\sigma^{(\varrho)}\right)} \quad (t > 0) \qquad (4,\ 3)$$

in dem speziellen Falle übergeht, daß $f_\varrho(z)$ lediglich einfache, von Null verschiedene Nullstellen $z_\sigma^{(\varrho)}$ $(\sigma = 1, 2, 3, \ldots)$ besitzt.

---

[1]) K. W. Wagner, Arch. f. Elektrot. **4**, 159, 1916.
[2]) O. Heaviside, Electromagnetic Theory **2**, 127, London 1899.

5. Nunmehr verallgemeinern wir die vorhergehenden Betrachtungen dahin, daß wir auf das soeben ins Auge gefaßte System, unter N eine feste positive ganze Zahl $\geqq 1$ verstanden, an der Stelle P während des Zeitintervalls $0 \leqq t \leqq N \cdot 2\tau$ eine Kraft einwirken lassen, die in dem Intervall $0 \leqq t \leqq 2\tau$ durch eine stückweise glatte, d. h. stückweise stetige und stückweise stetig differenzierbare Funktion $K(t)$ gegeben, sowie, falls $N > 1$, über dieses Grundintervall hinaus durch die Funktionalgleichung

$$K(t + 2\tau) = K(t)$$

periodisch fortzusetzen ist. Dann kann das Grundintervall in eine endliche Anzahl k von Teilintervallen von der Länge $2\tau_\varkappa$ ($\varkappa = 1, 2, 3, \ldots k$) zerlegt werden, so daß

$$\sum_{\varkappa=1}^{k} \tau_\varkappa = \tau$$

gilt, und $K(t)$ in jedem derselben durch eine durchweg stetige, stückweise stetig differenzierbare Funktion $K_\varkappa^*(t)$ dargestellt wird. Indem wir, $\tau_0 = 0$ setzend, mit Benutzung der Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} K_\varkappa^*\left(\sum_{\iota=0}^{\varkappa} 2\tau_\iota\right) &= K_0^{(\varkappa)}, \\ K_\varkappa^*\left(\sum_{\iota=0}^{\varkappa-1} 2\tau_\iota\right) &= K_1^{(\varkappa)} \end{aligned}\right\} \tag{5, 1 1}$$

die Funktionen

$$K_\varkappa^{(1)}(t) = \left\{\begin{array}{ll} K_0^{(\varkappa)} + \dfrac{K_1^{(\varkappa)} - K_0^{(\varkappa)}}{\sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa-1} 2\tau_\iota}\, t & \text{für} \quad 0 \leqq t \leqq \sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa-1} 2\tau_\iota \\ K_\varkappa^*(t) & \text{für} \quad \sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa-1} 2\tau_\iota \leqq t \leqq \sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa} 2\tau_\iota \\ K_0^{(\varkappa)} & \text{für} \quad \sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa} 2\tau_\iota \leqq t \leqq 2\tau \end{array}\right\} \tag{5, 1 2}$$

mit

$$K_\varkappa^{(1)}(t + 2\tau) = K_\varkappa^{(1)}(t)$$

sowie

$$K_\varkappa^{(2)}(t) = \left\{\begin{array}{ll} K_0^{(\varkappa)} + \dfrac{K_1^{(\varkappa)} - K_0^{(\varkappa)}}{\sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa-1} 2\tau_\iota}\, t & \text{für } 0 \leqq t \leqq \sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa-1} 2\tau_\iota \\ K_0^{(\varkappa)} + \dfrac{K_1^{(\varkappa)} - K_0^{(\varkappa)}}{2\tau - \sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa-1} 2\tau_\iota}\,(2\tau - t) & \text{für } \sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa-1} 2\tau_\iota \leqq t \leqq 2\tau \end{array}\right\} \tag{5, 1 3}$$

mit

$$K_\varkappa^{(2)}(t + 2\tau) = K_\varkappa^{(2)}(t)$$

einführen, können wir den zeitlichen Gesamtverlauf der an der Stelle P auf das System einwirkenden Kraft mit Hilfe von (2, 5 1) in der Form

$$\left.\begin{aligned}\overline{K}(t) &= \frac{1}{2\pi i}\sum_{x=1}^{k}\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty} K_x^{(1)}(t)\left(1-e^{-N.2\tau z}\right)\cdot\frac{e^{tz}}{z}\,dz \\ &- \frac{1}{2\pi i}\sum_{\nu=1}^{N}\sum_{x=1}^{k}\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty} K_x^{(2)}(t)\left(1-e^{-\sum\limits_{\iota=0}^{x-1}2\tau_\iota . z}\right)\cdot\frac{e^{[t-(\nu-1).2\tau]z}}{z}\,dz \\ &+ \frac{1}{2\pi i}\sum_{\nu=1}^{N}\sum_{x=1}^{k} K_0^{(x)}\cdot\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}\left(1-e^{\left[2\tau-\sum\limits_{\iota=0}^{x}2\tau_\iota\right]z}\right)\frac{e^{(t-\nu.2\tau)z}}{z}\,dz\end{aligned}\right\} \quad (5, 2)$$

schreiben. Entwickeln wir nun die $K_x^{(1)}(t)$ bzw. $K_x^{(2)}(t)$ in ihre Fourierschen Reihen

$$K_x^{(1)}(t) = \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu^{(x1)} . e^{\frac{\pi i}{\tau}\mu t} \qquad (5, 3\ 1)$$

bzw.

$$K_x^{(2)}(t) = \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu^{(x2)} . e^{\frac{\pi i}{\tau}\mu t} \qquad (5, 3\ 2)$$

mit

$$c_\mu^{(x1)} = \frac{1}{2\tau}\cdot\int\limits_0^{2\tau} K_x^{(1)}(t) . e^{-\frac{\pi i}{\tau}\mu t}\,dt$$

bzw.

$$c_\mu^{(x2)} = \frac{1}{2\tau}\int\limits_0^{2\tau} K_x^{(2)}(t) . e^{-\frac{\pi i}{\tau}\mu t}\,dt,$$

so können wir beim Eintragen von (5, 3 1) und (5, 3 2) in (5, 2), da jene Reihen für jedes x infolge der Stetigkeit und stückweisen stetigen Differenzierbarkeit sämtlicher $K_x^{(1)}(t)$ und $K_x^{(2)}(t)$ an allen Stellen des Grundintervalls $0 \leqq t \leqq 2\tau$ absolut noch gleichmäßig konvergieren, die Integrationen gliedweise ausführen; wir erhalten somit

$$\begin{aligned}\overline{K}(t) &= \frac{1}{2\pi i}\sum_{x=1}^{k}\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu^{(x1)}\cdot\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}\left(1-e^{-N.2\tau.z}\right)\frac{e^{\left(z+\frac{\pi i}{\tau}\mu\right)t}}{z}\,dz \\ &- \frac{1}{2\pi i}\sum_{\nu=1}^{N}\sum_{x=1}^{k}\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu^{(x2)}\cdot\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}\left(1-e^{-\sum\limits_{\iota=0}^{x-1}2\tau_\iota . z}\right)\frac{e^{-(\nu-1).2\tau z+\left(z+\frac{\pi i}{\tau}\mu\right)t}}{z}\,dz \\ &+ \frac{1}{2\pi i}\sum_{\nu=1}^{N}\sum_{x=1}^{k} K_0^{(x)}\cdot\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}\left(1-e^{\left[2\tau-\sum\limits_{\iota=0}^{x}2\tau_\iota\right]z}\right)\frac{e^{tz-\nu.2\tau z}}{z}\,dz\end{aligned}$$

oder, in den beiden ersten Integralen $\left(z+\frac{\pi i}{\tau}\mu\right)$ durch z ersetzend,

$$\overline{K}(t)=\frac{1}{2\pi i}\sum_{\varkappa=1}^{k}\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty}c_\mu^{(\varkappa 1)}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\left(1-e^{-N\left(z-\frac{\pi i}{\tau}\mu\right)\cdot 2\tau}\right)\frac{e^{tz}}{z-\frac{\pi i}{\tau}\mu}\,dz$$

$$-\frac{1}{2\pi i}\sum_{\nu=1}^{N}\sum_{\varkappa=1}^{k}\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty}c_\mu^{(\varkappa 2)}$$

$$\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\left(1-e^{-\left(z-\frac{\pi i}{\tau}\mu\right)\cdot\sum_{\iota=0}^{\varkappa-1}2\tau_\iota}\right)\frac{e^{-(\nu-1)\left(z-\frac{\pi i}{\tau}\mu\right)2\tau+tz}}{z-\frac{\pi i}{\tau}\mu}\,dz$$

$$+\frac{1}{2\pi i}\sum_{\nu=1}^{N}\sum_{\varkappa=1}^{k}K_0^{(\varkappa)}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\left(1-e^{\left[2\tau-\sum_{\iota=0}^{\varkappa}2\tau_\iota\right]z}\right)\frac{e^{tz-\nu.2\tau.z}}{z}\,dz,$$

woraus wie zuvor

$$\left.\begin{aligned}q_\varrho(t)=\frac{1}{2\pi i}&\sum_{\varkappa=1}^{k}\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty}c_\mu^{(\varkappa 1)}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\left(1-e^{-N.2\tau.z}\right)\frac{e^{tz}}{\left(z-\frac{\pi i}{\tau}\mu\right)\cdot f_\varrho(z)}\,dz\\&-\frac{1}{2\pi i}\sum_{\nu=1}^{N}\sum_{\varkappa=1}^{k}\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty}c_\mu^{(\varkappa 2)}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\left(1-e^{-\left(z-\frac{\pi i}{\tau}\mu\right)\cdot\sum_{\iota=0}^{\varkappa-1}2\tau_\iota}\right)\\&\qquad\qquad\cdot\frac{e^{[t-(\nu-1).2\tau].z}}{\left(z-\frac{\pi i}{\tau}\mu\right)\cdot f_\varrho(z)}\,dz\\&+\frac{1}{2\pi i}\sum_{\nu=1}^{N}\sum_{\varkappa=1}^{k}K_0^{(\varkappa)}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\left(1-e^{\left[2\tau-\sum_{\iota=0}^{\varkappa}2\tau_\iota\right]z}\right)\frac{e^{(t-\nu.2\tau)z}}{z.f_\varrho(z)}\,dz\end{aligned}\right\}(5,4)$$

folgt. Setzen wir

$$t=(n-1).2\tau+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota+t'\quad\left(\begin{array}{c}n=1,2,3,\ldots,N\\ l=1,2,3,\ldots,k\\ 0<t'\leqq 2\tau_l\end{array}\right),$$

so geht (5, 4) wegen (2, 3) unter Beachtung von (4, 2 1) in die Gleichung

$$
\left.
\begin{aligned}
q_\varrho(t) = {} & \sum_{\sigma} \sum_{\lambda=1}^{s_\sigma^{(\varrho)}} \sum_{\varkappa=1}^{k} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu^{(\varkappa 1)} \,.\, A_\lambda^{(\varrho\sigma)} \,.\, e^{t z_\sigma^{(\varrho)}} \,.\, \frac{t^{\lambda-1}}{(\lambda-1)!} \\
& - \sum_{\sigma} \sum_{\lambda=1}^{s_\sigma^{(\varrho)}} \sum_{\nu=1}^{n} \sum_{\varkappa=1}^{k} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu^{(\varkappa 2)} \,.\, A_\lambda^{(\varrho\sigma)} \,.\, e^{z_\sigma^{(\varrho)} \cdot \left[(n-\nu)\,.\,2\tau + \sum_{\iota=0}^{l-1} 2\tau_\iota + t'\right]} \\
& \qquad \cdot \frac{\left[(n-\nu)\,.\,2\tau + \sum_{\iota=0}^{l-1} 2\tau_\iota + t'\right]^{\lambda-1}}{(\lambda-1)!} \\
& + \sum_{\sigma} \sum_{\lambda=1}^{s_\sigma^{(\varrho)}} \sum_{\nu=1}^{n-1} \sum_{\varkappa=1}^{k} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu^{(\varkappa 2)} \,.\, A_\lambda^{(\varrho\sigma)} \,.\, e^{z_\sigma^{(\varrho)} \cdot \left[(n-\nu)\,.\,2\tau + \sum_{\iota=0}^{l-1} 2\tau_\iota - \sum_{\iota=0}^{\varkappa-1} 2\tau_\iota + t'\right] + \frac{\pi i}{\tau}\mu \cdot \sum_{\iota=0}^{\varkappa-1} 2\tau_\iota} \\
& \qquad \cdot \frac{\left[(n-\nu)\,.\,2\tau + \sum_{\iota=0}^{l-1} 2\tau_\iota - \sum_{\iota=0}^{\varkappa-1} 2\tau_\iota + t'\right]^{\lambda-1}}{(\lambda-1)!} \\
& + \sum_{\sigma} \sum_{\lambda=1}^{s_\sigma^{(\varrho)}} \sum_{\varkappa=1}^{l} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu^{(\varkappa 2)} \,.\, A_\lambda^{(\varrho\sigma)} \,.\, e^{z_\sigma^{(\varrho)} \cdot \left[\sum_{\iota=0}^{l-1} 2\tau_\iota - \sum_{\iota=0}^{\varkappa-1} 2\tau_\iota + t'\right] + \frac{\pi i}{\tau}\mu \cdot \sum_{\iota=0}^{\varkappa-1} 2\tau_\iota} \\
& \qquad \cdot \frac{\left[\sum_{\iota=0}^{l-1} 2\tau_\iota - \sum_{\iota=0}^{\varkappa-1} 2\tau_\iota + t'\right]^{\lambda-1}}{(\lambda-1)!} \\
& + \sum_{\sigma} \sum_{\lambda=1}^{s_\sigma^{(\varrho)}} \sum_{\nu=1}^{n-1} \sum_{\varkappa=1}^{k} K_0^{(\varkappa)} \,.\, A_\lambda^{(\varrho\sigma)} \,.\, e^{z_\sigma^{(\varrho)} \cdot \left[(n-1-\nu)2\tau + \sum_{\iota=0}^{l-1} 2\tau_\iota + t'\right]} \\
& \qquad \cdot \frac{\left[(n-1-\nu)\,.\,2\tau + \sum_{\iota=0}^{l-1} 2\tau_\iota + t'\right]^{\lambda-1}}{(\lambda-1)!} \\
& - \sum_{\sigma} \sum_{\lambda=1}^{s_\sigma^{(\varrho)}} \sum_{\nu=1}^{n-1} \sum_{\varkappa=1}^{k} K_0^{(\varkappa)} \,.\, A_\lambda^{(\varrho\sigma)} \,.\, e^{z_\sigma^{(\varrho)} \cdot \left[(n-\nu)2\tau + \sum_{\iota=0}^{l-1} 2\tau_\iota - \sum_{\iota=0}^{\varkappa} 2\tau_\iota + t'\right]} \\
& \qquad \cdot \frac{\left[(n-\nu)\,.\,2\tau + \sum_{\iota=0}^{l-1} 2\tau_i - \sum_{\iota=0}^{\varkappa} 2\tau_\iota + t'\right]^{\lambda-1}}{(\lambda-1)!} \\
& - \sum_{\sigma} \sum_{\lambda=1}^{s_\sigma^{(\varrho)}} \sum_{\varkappa=1}^{l-1} K_0^{(\varkappa)} \,.\, A_\lambda^{(\varrho\sigma)} \,.\, e^{z_\sigma^{(\varrho)} \cdot \left[\sum_{\iota=0}^{l-1} 2\tau_\iota - \sum_{\iota=0}^{\varkappa} 2\tau_\iota + t'\right]} \,.\, \frac{\left[\sum_{\iota=0}^{l-1} 2\tau_\iota - \sum_{\iota=0}^{\varkappa} 2\tau_\iota + t'\right]^{\lambda-1}}{(\lambda-1)!}
\end{aligned}
\right\} (5,\,5)
$$

über[1]), die für den praktisch wichtigsten Fall eines durch (1, 1) charakterisierten Systems mit einem einzigen Freiheitsgrad, indem man auf (5, 4) mit Benutzung des angegebenen Wertes von t die Beziehung (2, 5) anwendet, sowie die Summationen über ν ausführt, nach einigen einfachen Zwischenrechnungen die folgende Form annimmt:

$$
\begin{aligned}
x(t) = & \sum_{\varkappa=1}^{k} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu^{(\varkappa 1)} d_\mu \cdot e^{\frac{\pi i}{\tau}\mu(t-\psi_\mu)} \\
& - \sum_{\varkappa=l+1}^{k} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu^{(\varkappa 2)} d_\mu \cdot e^{\frac{\pi i}{\tau}\mu\left(t' + \sum\limits_{\iota=0}^{l-1} 2\tau_\iota - \psi_\mu\right)} - \sum_{\varkappa=0}^{l-1} \frac{K_0^{(\varkappa)}}{c} \\
& + \sum_{\varkappa=1}^{k} e^{-\frac{p}{2m}t} \left\{ C_1^{(\varkappa 1)} \cos(\omega t) + C_2^{(\varkappa 1)} \sin(\omega t) \right\} \\
& - \frac{1}{F_0} \sum_{\varkappa=1}^{k} e^{-\frac{p}{2m}(t+4\tau)} \left\{ C_1^{(\varkappa 2)} \cos(\omega t) + C_2^{(\varkappa 2)} \sin(\omega t) \right\} \\
& + \frac{1}{F_0} \sum_{\varkappa=1}^{k} \frac{K_0^{(\varkappa)}}{c} e^{-\frac{p}{2m}t} \left\{ \cos(\omega t) + \frac{p}{2m\omega} \sin(\omega t) \right\} \\
& + \frac{1}{F_0} \sum_{\varkappa=1}^{k} e^{-\frac{p}{2m}(t+2\tau)} \left\{ C_1^{(\varkappa 2)} \cos[\omega(t+2\tau)] + C_2^{(\varkappa 2)} \sin[\omega(t+2\tau)] \right\} \\
& - \frac{1}{F_0} \sum_{\varkappa=1}^{k} \frac{K_0^{(\varkappa)}}{c} e^{-\frac{p}{2m}(t+2\tau)} \left\{ \cos[\omega(t-2\tau)] + \frac{p}{2m\omega} \sin[\omega(t-2\tau)] \right\} \\
& + \frac{1}{F_0} \sum_{\varkappa=1}^{k} e^{-\frac{p}{2m}\left(t - \sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa-1} 2\tau_\iota + 4\tau\right)} \left\{ C_3^{(\varkappa 2)} \cos\left[\omega\left(t - \sum_{\iota=0}^{\varkappa-1} 2\tau_\iota\right)\right] \right. \\
& \qquad\qquad \left. + C_4^{(\varkappa 2)} \sin\left[\omega\left(t - \sum_{\iota=0}^{\varkappa-1} 2\tau_\iota\right)\right] \right\} \\
& + \frac{1}{F_0} \sum_{\varkappa=1}^{k} \frac{K_0^{(\varkappa)}}{c} e^{-\frac{p}{2m}\left(t - \sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa} 2\tau_\iota + 4\tau\right)} \left\{ \cos\left[\omega\left(t - \sum_{\iota=0}^{\varkappa} 2\tau_\iota\right)\right] \right. \\
& \qquad\qquad \left. + \frac{p}{2m\omega} \sin\left[\omega\left(t - \sum_{\iota=0}^{\varkappa} 2\tau_\iota\right)\right] \right\}
\end{aligned}
$$

---

[1]) Bei der Anwendung von (5, 5) ist zu beachten, daß die $A_\lambda^{(\varrho\,\sigma)}$ gemäß (4, 2 1) in den ersten vier Summenausdrücken mit $z_0 = \frac{\pi i}{\tau}\mu$, in den letzten drei Summenausdrücken dagegen mit $z_0 = 0$ zu bilden sind!

$$
\left.\begin{aligned}
&-\frac{1}{F_0}\sum_{\varkappa=1}^{k} e^{-\frac{p}{2m}\left(t-\sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa-1}2\tau_\iota+2\tau\right)}\left\{C_3^{(\varkappa 2)}\cos\left[\omega\left(t-\sum_{\iota=0}^{\varkappa-1}2\tau_\iota+2\tau\right)\right]\right.\\
&\qquad\qquad\left.+\,C_4^{(\varkappa 2)}\sin\left[\omega\left(t-\sum_{\iota=0}^{\varkappa-1}2\tau_\iota+2\tau\right)\right]\right\}\\
&-\frac{1}{F_0}\sum_{\varkappa=1}^{k}\frac{K_0^{(\varkappa)}}{c} e^{-\frac{p}{2m}\left(t-\sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa}2\tau_\iota+2\tau\right)}\left\{\cos\left[\omega\left(t-\sum_{\iota=0}^{\varkappa}2\tau_\iota+2\tau\right)\right]\right.\\
&\qquad\qquad\left.+\,\frac{p}{2m\omega}\sin\left[\omega\left(t-\sum_{\iota=0}^{k}2\tau_\iota+2\tau\right)\right]\right\}\\
&-\frac{1}{F_0}\sum_{\varkappa=1}^{k} e^{-\frac{p}{2m}\left(t'+\sum\limits_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota\right)}\cdot\left\{C_1^{(\varkappa 2)}\cos\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota\right)\right]\right.\\
&\qquad\qquad\left.+\,C_2^{(\varkappa 2)}\sin\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota\right)\right]\right\}\\
&-\frac{1}{F_0}\sum_{\varkappa=1}^{k}\frac{K_0^{(\varkappa)}}{c} e^{-\frac{p}{2m}\left(t'+\sum\limits_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota\right)}\cdot\left\{\cos\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota\right)\right]\right.\\
&\qquad\qquad\left.+\,\frac{p}{2m\omega}\sin\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota\right)\right]\right\}\\
&+\frac{1}{F_0}\sum_{\varkappa=1}^{k} e^{-\frac{p}{2m}\left(t'+\sum\limits_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota+2\tau\right)}\cdot\left\{C_1^{(\varkappa 2)}\cos\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-2\tau\right)\right]\right.\\
&\qquad\qquad\left.+\,C_2^{(\varkappa 2)}\sin\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-2\tau\right)\right]\right\}\\
&+\frac{1}{F_0}\sum_{\varkappa=1}^{k}\frac{K_0^{(\varkappa)}}{c} e^{-\frac{p}{2m}\left(t'+\sum\limits_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota+2\tau\right)}\cdot\left\{\cos\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-2\tau\right)\right]\right.\\
&\qquad\qquad\left.+\,\frac{p}{2m\omega}\sin\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota+2\tau\right)\right]\right\}\\
&-\frac{1}{F_0}\sum_{\varkappa=1}^{k} e^{-\frac{p}{2m}\left(t'+\sum\limits_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa-1}2\tau_\iota+4\tau\right)}\\
&\cdot\left\{C_3^{\prime(\varkappa 2)}\cos\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum_{\iota=0}^{\varkappa-1}2\tau_\iota\right)\right]+C_4^{\prime(\varkappa 2)}\sin\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum_{\iota=0}^{\varkappa-1}2\tau_\iota\right)\right]\right\}
\end{aligned}\right|\qquad(5,6)
$$

$$
\begin{aligned}
&-\frac{1}{F_0}\sum_{\varkappa=1}^{k}\frac{K_0^{(\varkappa)}}{c}\,e^{-\frac{p}{2m}\left(t'+\sum\limits_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa}2\tau_\iota+4\tau\right)}\\
&\cdot\left\{\cos\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum_{\iota=0}^{\varkappa}2\tau_\iota\right)\right]+\frac{p}{2m\omega}\sin\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum_{\iota=0}^{\varkappa}2\tau_\iota\right)\right]\right\}\\
&+\frac{1}{F_0}\sum_{\varkappa=1}^{k}e^{-\frac{p}{2m}\left(t'+\sum\limits_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa-1}2\tau_\iota+2\tau\right)}\\
&\qquad\cdot\left\{C_3^{(\varkappa 2)}\cos\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum_{\iota=0}^{\varkappa-1}2\tau_\iota+2\tau\right)\right]\right.\\
&\qquad\left.+C_4^{(\varkappa 2)}\sin\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum_{\iota=0}^{\varkappa-1}2\tau_\iota+2\tau\right)\right]\right\}\\
&+\frac{1}{F_0}\sum_{\varkappa=1}^{k}\frac{K_0^{(\varkappa)}}{c}\,e^{-\frac{p}{2m}\left(t'+\sum\limits_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa}2\tau_\iota+2\tau\right)}\\
&\qquad\cdot\left\{\cos\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum_{\iota=0}^{\varkappa}2\tau_\iota+2\tau\right)\right]\right.\\
&\qquad\left.+\frac{p}{2m\omega}\cdot\sin\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum_{\iota=0}^{\varkappa}2\tau_\iota+2\tau\right)\right]\right\}\cdot\\
&+\sum_{\varkappa=1}^{l}e^{-\frac{p}{2m}\left(t'+\sum\limits_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa-1}2\tau_\iota\right)}\\
&\qquad\cdot\left\{C_3^{(\varkappa 2)}\cos\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum_{\iota=0}^{\varkappa-1}2\tau_\iota\right)\right]\right.\\
&\qquad\left.+C_4^{(\varkappa 2)}\sin\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum_{\iota=0}^{\varkappa-1}2\tau_\iota\right)\right]\right\}\\
&+\sum_{\varkappa=0}^{l-1}\frac{K_0^{(\varkappa)}}{c}\,e^{-\frac{p}{2m}\left(t'+\sum\limits_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum\limits_{\iota=0}^{\varkappa}2\tau_\iota\right)}\\
&\cdot\left\{\cos\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum_{\iota=0}^{\varkappa}2\tau_\iota\right)\right]+\frac{p}{2m\omega}\sin\left[\omega\left(t'+\sum_{\iota=0}^{l-1}2\tau_\iota-\sum_{\iota=0}^{\varkappa}2\tau_\iota\right)\right]\right\}.
\end{aligned}
$$

Dabei bedeuten d_μ bzw. ψ_μ wieder die in (1, 3 2) bzw. (1, 3 3) verzeichneten Größen, während

$$
\left.\begin{aligned}
C_1^{(\varkappa 1)} &= -\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty}c_\mu^{(\varkappa 1)}d_\mu\,e^{-\frac{\pi i}{\tau}\mu\psi_\mu},\\
C_2^{(\varkappa 1)} &= -\frac{p}{2m\omega}\cdot\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty}c_\mu^{(\varkappa 1)}d_\mu\cdot e^{-\frac{\pi i}{\tau}\mu\psi_\mu}-\frac{\pi i}{\omega\tau}\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty}\mu\,c_\mu^{(\varkappa 1)}d_\mu\cdot e^{-\frac{\pi i}{\tau}\mu\psi_\mu}
\end{aligned}\right\}(5, 6\ 1)
$$

und

$$\left.\begin{aligned}
C_1^{(\varkappa 2)} &= -\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu^{(\varkappa 2)} d_\mu e^{-\frac{\pi i}{\tau}\mu\psi_\mu}, \\
C_2^{(\varkappa 2)} &= -\frac{p}{2m\omega}\cdot\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu^{(\varkappa 2)} d_\mu\cdot e^{-\frac{\pi i}{\tau}\mu\psi_\mu} - \frac{\pi i}{\omega\tau}\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty}\mu c_\mu^{(\varkappa 2)} d_\mu e^{-\frac{\pi i}{\tau}\mu\psi_\mu}, \\
C_3^{(\varkappa 2)} &= -\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu^{(\varkappa 2)} d_\mu e^{-\frac{\pi i}{\tau}\mu\left(\psi_\mu-\sum_{\iota=0}^{\varkappa-1}2\tau_\iota\right)}, \\
C_4^{(\varkappa 2)} &= -\frac{p}{2m\omega}\cdot\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu^{(\varkappa 2)} d_\mu\cdot e^{-\frac{\pi i}{\tau}\mu\left(\psi_\mu-\sum_{\iota=0}^{\varkappa-1}2\tau_\iota\right)} \\
&\quad - \frac{\pi i}{\omega\tau}\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty}\mu c_\mu^{(\varkappa 2)} d_\mu e^{-\frac{\pi i}{\tau}\mu\left(\psi_\mu-\sum_{\iota=0}^{\varkappa-1}2\tau_\iota\right)}
\end{aligned}\right\} \qquad (5,6\,2)$$

gesetzt wurde; ferner ist $K_0^{(0)} = 0$

sowie

$$F_0 = 1 - 2e^{-\frac{p}{m}\cdot\tau}\cos(2\omega\tau) + e^{-\frac{p}{m}\cdot 2\tau} \qquad (5,6\,3)$$

zu setzen.

Durch (5, 6) hat die durch die Erfahrung gelehrte Tatsache, daß an den Unstetigkeitsstellen einer auf ein schwingungsfähiges System einwirkenden periodischen Störungskraft die Eigenschwingungen des Systems stets neu angeregt werden, ihren allgemeinen analytischen Ausdruck gefunden. Ist die Störungskraft $K(t)$ durchweg stetig, also $k = 1$, so geht (5, 6) in (1, 3) über; desgleichen verifiziert man leicht, daß auch (3, 4) in (5, 6) als Spezialfall enthalten ist[1]).

Nachschrift. Bei den vorstehenden Überlegungen ist die Frage, ob das Operieren mit Fourierschen Reihen, wenn an sich zulässig, immer zweckmäßig ist, um eine der Erfahrung angepaßte Lösung von Schwingungsproblemen zu gewinnen, gänzlich unerörtert geblieben. Auf diese Frage, mit der sich einige kürzlich veröffentlichte, mir erst nach der Niederschrift dieser Note bekannt gewordene Arbeiten[2]) befassen, werde ich in einer weiteren Mitteilung zurückkommen.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut, August 1926.

---

[1]) Zum Vergleich von (3, 4) mit (5, 6) beachte man die Identität

$$F_0 = F\cdot\left\{1 - 2e^{-\frac{p}{2m}\tau}\cos(\omega\tau) + e^{-\frac{p}{2m}\cdot 2\tau}\right\};$$

ferner ersetze man, in (5, 6) $l = 1$ wählend, das n in (3, 4) durch $2n - 1$.

[2]) R. Weyrich, Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturwiss. S. 155. Marburg 1925. O. Emersleben, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **24**, 105. 1924. R. Kümmich, ZS. f. techn. Phys. **7**, 337. 1926.

Bemerkung zur Erwiderung[1]) des Herrn G. Szivessy auf meine Kritik[2]) seiner Arbeit: „Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten[3]).“

Von W. Kast in Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 21. August 1926.)

1. Herr Szivessy glaubt, daß trotz der Leitfähigkeit der anisotropen Flüssigkeiten der Nachweis ihrer Dipolnatur sich durch statische Messungen erbringen lassen müßte. Den von mir erbrachten Beweis[2]) des Gegenteiles lehnt er ab, ohne jedoch den Versuch zu machen, meine Beweisgründe zu widerlegen. Die Sachlage ist meines Erachtens aber doch so klar, daß ich auf meine Überlegungen nicht noch einmal einzugehen brauche. Ich begnüge mich daher mit dieser Feststellung.

2. Bei genügender Empfindlichkeit des Elektrometers muß sich der gewünschte Nachweis durch ballistische Messungen natürlich erbringen lassen. Es ist jedoch noch zu berücksichtigen, daß, wie eine genauere Rechnung ergibt, in meiner ersten Bemerkung die Relaxationszeit mit „höchstens 10^{-4} sec“ viel zu vorsichtig geschätzt ist. Sie ergibt sich vielmehr zu nur 10^{-7} sec, der bei Herrn Szivessys Versuch bei Anwesenheit von Dipolen zu erwartende Spannungsstoß mithin zu nur 10^{-3} Volt/sec. Da die statische Empfindlichkeit des Elektrometers zu $4 \cdot 10^{-3}$ Volt/mm angegeben wird, muß es doch wohl sehr gewagt erscheinen, aus dem negativen Ausfall des Versuches irgendwelche Folgerungen zu ziehen.

Freiburg i. Br., Physik. Institut der Universität, August 1926.

---

1) G. Szivessy, ZS. f. Phys. **38**, 159, 1926.
2) W. Kast, ebenda **37**, 233, 1926.
3) G. Szivessy, ebenda **34**, 474, 1925.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Über den Einfluß geringer Zusätze von Alkali oder Erdalkali zu Quecksilber auf den normalen Kathodenfall.

Von A. Güntherschulze.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. September 1926.)

Es wird gezeigt, daß der Zusatz von tausendstel Gewichtsprozenten Alkali oder Erdalkali zu Quecksilber den normalen Kathodenfall an Quecksilber bereits merklich herabsetzt, und daß deshalb bei genauen Messungen der Abhängigkeit des normalen Kathodenfalls vom Material der Kathode äußerste Vorsicht geboten ist.

Die bisherigen Messungen deuten darauf hin, daß der normale Kathodenfall der Glimmentladung der Ablösearbeit der Elektronen des Kathodenmetalls direkt proportional ist. Damit würde die Messung des normalen Kathodenfalls ein Mittel bieten, jene für die Erkenntnis des festen Aggregatzustands der Metalle wichtige Größe zu ermitteln. Die bisherigen Messungen des normalen Kathodenfalls haben leider sehr weit streuende Werte geliefert. Genaue Messungen dieser Größe setzen die Kenntnis der zu vermeidenden Fehlerquellen voraus. Die wichtigste von ihnen ist der Einfluß von Verunreinigungen der Metalloberfläche auf die Höhe des Kathodenfalls. Es ist zu erwarten, daß dieser Einfluß um so größer sein wird, je weiter der normale Kathodenfall des Hauptmetalls und die in ihm vorhandene Verunreinigung voneinander abweichen.

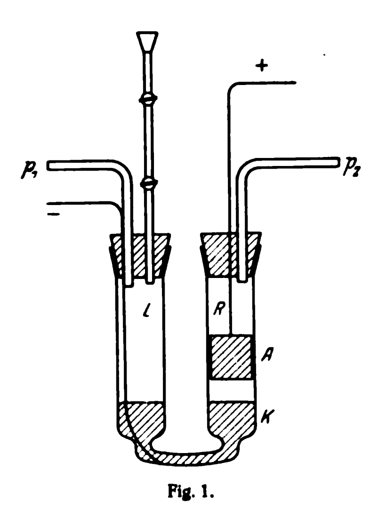


Fig. 1.

Eine bequeme Möglichkeit der Prüfung dieses Einflusses bietet die Untersuchung des normalen Kathodenfalls von Quecksilber, dem bekannte Mengen von Alkali- und Erdalkalimetallen zugesetzt sind, deren Kathodenfall sehr viel niedriger ist als der des Quecksilbers.

Über derartige Messungen ist im folgenden berichtet. Es wurde folgendermaßen verfahren: Als Versuchsgefäß diente das in Fig. 1 abgebildete U-förmige Glasgefäß. Die Glimmentladung wurde im rechten

Schenkel in Wasserstoff erzeugt. A ist eine zylindrische Anode aus massivem Eisen. Die Kathode K bestand aus Quecksilber, das sich auf die beiden Schenkel des Gefäßes verteilte. Die Röhren p_1, p_2 führten zu den Pumpen; durch Variieren des Druckes im linken Schenkel L ließ sich der Flüssigkeitsspiegel des Quecksilbers im rechten Schenkel beliebig heben und senken.

Der normale Kathodenfall wurde in der Weise gemessen, daß die Stromstärke der Glimmentladung so einreguliert wurde, daß das Glimmlicht nicht die ganze Oberfläche von K bedeckte, also normaler Kathodenfall vorhanden war, und dann der Druck in L langsam kontinuierlich gesteigert wurde. Infolgedessen quoll das Quecksilber in R in die Höhe. Die Gleichspannung zwischen A und K nahm ab, durchlief das bekannte Minimum und stieg dann schnell wieder an. Das Minimum wurde als normaler Kathodenfall angesehen. Das Verfahren bot den Vorteil, daß sich die Oberfläche des hochquellenden Quecksilbers dauernd erneuerte, die Glimmentladung also stets auf einer frischen Oberfläche aufsaß. Nachdem auf diese Weise zuerst der normale Kathodenfall von sorgfältig durch mehrmalige Vakuumdestillation gereinigtem Quecksilber gemessen war, wurden mit Hilfe der beiden Hähne h_1, h_2 abgewogene Mengen des zu untersuchenden Amalgams zu dem Quecksilber in L geschleust. Durch mehrmaliges Variieren des Druckes in L wurde dann das Quecksilber gründlich durchgerührt und darauf der normale Kathodenfall von neuem bestimmt. Die verschiedenen Amalgame wurden in bekannter Weise durch elektrolytische Einführung der Metalle aus ihren Chloridlösungen in das Quecksilber hergestellt. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse. Sie zeigt, daß bereits ganz erstaunlich geringe Mengen von Alkali und Erdalkali den normalen Kathodenfall merklich verringern. Diese Mengen sind so gering, daß die Vermutung naheliegt, daß sich durch Bildung von auf der Quecksilberoberfläche schwimmenden Alkali- oder Erdalkaliverbindungen (Hydriden?) eine angereicherte Schicht bildet, in der die Alkalikonzentration größer ist als die mittlere. Ob diese Vermutung richtig ist, möchte ich dahingestellt sein lassen. Bei etwas größeren Konzentrationen der Zusätze wird der normale Kathodenfall von der Konzentration unabhängig und nähert sich dem Werte des Kathodenfalls an den betreffenden reinen Metallen in Wasserstoff.

Wird angenommen, daß die Ablösearbeit der Elektronen dem normalen Kathodenfall proportional ist, so ergibt sich folgendes: Alkali- oder Erdalkalioberflächen dürfen nur in Edelgasen mit Sicherheit als metallisch rein angesehen werden, nur in diesen kann also der der Ablöse-

arbeit der Elektronen an den Metallen selbst entsprechende Kathodenfall bestehen. In Wasserstoff dagegen bilden sowohl Alkali- wie Erdalkalimetalle zweifellos Hydride. Der Kathodenfall in ihnen repräsentiert also die Ablösearbeit der Elektronen an diesen Hydriden bzw. an den in diesen Hydriden vorhandenen Metallionen. Das gleiche gilt für die Amalgame,

Tabelle 1.

Amalgam	Gewichtsprozente	Atomprozente	Normaler Kathodenfall Volt	Amalgam	Gewichtsprozente	Atomprozente	Normaler Kathodenfall Volt
Li . .	0	0	270	Ca . .	0	0	270
	0,000 12	0,0037	214		0,000 025		270
	0,000 24	0,0074	206		0,000 12		206
	0,000 60	0,0179	206		0,000 25		202
	0,062	0,184	206		0,001 0		205
Na . .	0	0	270	Sr . .	0	0	270
	0,005 9	0,057	250		0,000 21		194
	0,011 7	0,114	212		0,026		192
	0,048	0,467	196		0,049		192
	0,59	5,7	190	Ba . .	0	0	270
	25	243	190		0,000 079		270
K . .	0	0	270		0,000 26		228
	0,003 6	0,022	182		0,000 45		191
	0,012	0,075	182		0,000 79		185
	0,026	0,16	180		0,008 3		186
Cs . .	0	0	270				
	0,002 4	0,0059	182				
	0,008 1	0,020	167				
	0,013 3	0,033	165				
	0,028	0,070	160				

Tabelle 2.

	φ_{Metall} Volt	φ_{Hydrid} Volt	$\varphi_{Amalgam}$ Volt
Hg	3,9	—	—
Li	2,4	—	3,0
Na	1,8	2,7	2,8
K	1,5	2,5[1])	2,6
Cs	1,4	—	2,3
Ca	2,2	—	3,0
Sr	—	—	2,8
Ba	1,8	—	2,7

[1]) An ganz reinem, unmittelbar vorher auf die Kathode destilliertem K maß Gehlhoff in H_2 V_n = 94 Volt, was φ = 1,4 entspricht. Hier lag also wohl eine wirklich reine Metalloberfläche vor.

denn auch in ihnen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle als Ionen vorhanden. So ergibt sich vorstehende Tabelle 2 der aus den normalen Kathodenfällen abgeleiteten Ablösearbeiten.

Für die Messung des normalen Kathodenfalls ergibt sich, daß alle Metalle, die ein kleineres φ haben als das zu untersuchende Metall, mit äußerster Sorgfalt ferngehalten werden müssen. Insbesondere ist bei allen Verfahren der Gasreinigung mit Hilfe eines Lichtbogens oder einer Glimmentladung über Alkali wegen der Gefahr der Verschleppung von Spuren von Alkalidampf in das zur Messung des Kathodenfalls dienende Gefäß äußerste Vorsicht geboten.

Graphische Veranschaulichung der De Broglieschen Phasenwellen in der fünfdimensionalen Welt von O. Klein[1]).

Von **P. Ehrenfest** und **G. E. Uhlenbeck** in Leiden (Holland).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. September 1926.)

Im Fall der kraftfreien Bewegung wird die De Brogliesche Auffassung des Elektrons als Gruppe von Phasenwellen in der Kleinschen Theorie interpretiert und der Zusammenhang graphisch veranschaulicht.

§ 1. Nach den Ideen von De Broglie[2]) haben wir es bei der Bewegung eines Elektrons „in Wirklichkeit“ mit der Fortpflanzung von Wellengruppen in einem dispergierenden, in der gewöhnlichen vierdimensionalen Welt liegenden Äther zu tun. Von Schrödinger[3]) ist dann diese Wellentheorie der Materie sehr viel weitergeführt. Zu ähnlichen Gedanken war unabhängig auch O. Klein gekommen; der wichtigste Unterschied ist, daß bei ihm die Wellen sich fortpflanzen in einem dispersionsfreien, in einer fünfdimensionalen Welt[4]) liegenden Medium. Die De Broglieschen Wellen sind dann die „Spuren“ dieser fünfdimensionalen Wellen in dem gewöhnlichen Raume.

Für den Fall der kraftfreien Bewegung des Elektrons werden wir hier diesen Zusammenhang näher betrachten und ihn graphisch veranschaulichen.

§ 2. Nach Klein sind im Falle der kraftfreien Bewegung eines Elektrons die fünfdimensionalen Phasenwellen ebene Wellen, die erstens genügen an der dispersionsfreien Wellengleichung:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial x^2}-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}+m^2c^2\frac{\partial^2}{\partial x_0^2}\right]U=0, \tag{1}$$

wo x_0 die fünfte Dimension bedeutet; zweitens in der x_0-Richtung die vorgeschriebene Periode h haben.

Wir können also diese Phasen- oder U-Wellen darstellen durch:

$$U = u\, e^{\frac{2\pi i}{h}(h\nu t - px - qy - rz - x_0)}, \tag{2}$$

---

[1]) O. Klein, ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926.

[2]) L. De Broglie, Ann. de phys. (10) **3**, 22, 1925.

[3]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 489, 734, 1926.

[4]) Die, wie Klein annimmt, in der fünften Dimension periodisch ist mit einer Periode, die mit der Planckschen Konstante zusammenhängt.

worin dann die Perioden $\frac{1}{\nu}, \frac{h}{p}, \frac{h}{q}, \frac{h}{r}$ bzw. in der t, x, y, z-Richtung infolge von (1) verbunden sind durch:

$$p^2 + q^2 + r^2 + m^2 c^2 = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2. \tag{3}$$

Die „Spur" in der gewöhnlichen Welt[1]) sind auch wieder ebene Wellen mit der Überlichtgeschwindigkeit:

$$v_{ph} = \frac{h\nu}{c\sqrt{p^2 + q^2 + r^2}}, \tag{4}$$

und also wegen (3) mit dem De Broglieschen Dispersionsgesetz:

$$v_{ph} = \frac{h\nu}{\sqrt{h^2\nu^2 - m^2 c^4}}. \tag{5}$$

§ 3. Wenn wir statt der drei gewöhnlichen Raumdimensionen x, y, z nur eine — x — nehmen, dann können wir die Verhältnisse graphisch anschaulich machen.

Schreiben wir:

$$\tau = ct; \quad \xi_0 = \frac{x_0}{mc}\ ^{2)},$$

dann sieht man, daß die Ebenen gleicher Phase im (x, τ, ξ_0)-Raume erstens immer einen Winkel von 45° mit der τ-Achse bilden und also im Ursprung tangieren am Kegel: $x^2 + \xi_0^2 - \tau^2 = 0$, zweitens in der ξ_0-Richtung sich wiederholen mit der Periode h/mc.

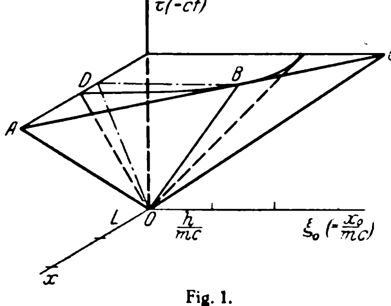


Fig. 1.

Die Perioden in der x- und τ-Richtung sind dann durch (2) miteinander verbunden. Gibt man die Tangente OB, dann sind sie auch beide festgelegt.

Behaupten wir nun im Sinne der Ideen von De Broglie, Schrödinger und Klein, daß das Elektron sich bewegt wie eine „Gruppe", modelliert aus U-Wellen, dann ist es klar, daß OB die fünf- (hier drei-) dimensionale Weltlinie des Elektrons darstellt[3]). Denn zwei benachbarte U-Wellen werden sich nur längs der Linie OB phasengleich verstärken.

---

[1]) D. h. ihre Schnitte mit einem R_4, der durch x_0 = const festgelegt wird.

[2]) Für Protone muß man überall m durch M ersetzen; der Maßstab in der ξ_0-Richtung ist also für Protonen und Elektronen verschieden.

[3]) Ebenso wie die Phasenwelle muß man sich natürlich auch OB in der ξ_0-Richtung mit der Periode h/mc wiederholt denken.

Im (x, τ, ξ_0)-Raume haben also alle Elektronen dieselbe Geschwindigkeit[1]. In der gewöhnlichen vier- (hier zwei-) dimensionalen Welt wird die Weltlinie des Elektrons dargestellt durch die Projektion OD von OB auf die $x0\tau$-Ebene. Hier können also alle Geschwindigkeiten kleiner als die Lichtgeschwindigkeit auftreten. Man zeigt nun weiter leicht:

a) Die Größen p, q, r, die bis jetzt nur die Perioden der Phasenwelle in der x, y, z-Richtung bestimmen, bedeuten nun auch die Impulskomponenten des Elektrons.

Beweis: Die Gleichung von OD wird: $\frac{h\nu}{c} x - p\tau = 0$, also die Elektronengeschwindigkeit im $x0\tau$-Raume ist:

$$v_e = \frac{cp}{h\nu}, \tag{6}$$

(3) wird:

$$p^2 + m^2 c^2 = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2.$$

Ist $\beta = \frac{v_e}{c}$, dann findet man hieraus: $p = \frac{m v_e}{\sqrt{1 - \beta^2}}$.

b) Im gewöhnlichen vier- (hier zwei-) dimensionalen Raume ist die Geschwindigkeit des Elektrons auch wieder die Gruppengeschwindigkeit der „Spuren" der Phasenwellen[2].

Beweis: Die Gleichung von OA wird: $\frac{h\nu}{c}\tau - px = 0$, also die Geschwindigkeit der Wellenspur ist

$$v_{ph} = \frac{h\nu}{cp} = \frac{h\nu}{\sqrt{h^2\nu^2 - m^2 c^4}} \tag{7}$$

in Übereinstimmung mit (4) und (5). Man hat nun zu zeigen, daß zwischen v_e und v_{ph} der bekannte Zusammenhang von Gruppen- und Phasengeschwindigkeit:

$$\frac{1}{v_e} = \frac{d}{d\nu}\left(\frac{\nu}{v_{ph}}\right)$$

besteht. Dies verifiziert man leicht.

§ 4. Wenn das Elektron z. B. in einem Ringe oder zwischen zwei Wänden sich bewegt mit einer gewissen Periode, dann muß die Phasen-

[1]) Im (x, t, x_0)-Raume wird dies ein gewisser Geschwindigkeitsbereich, der für Protonen und Elektronen verschieden ist.

[2]) Diese haben immer, wie man aus der Figur und aus (4) ersieht, Überlichtgeschwindigkeit.

welle auch diese Periode haben. Man sieht nun aus der Figur und aus (3), daß, wenn außer der Periode h in der x_0-Richtung noch eine bestimmte Periode L in der x-Richtung vorgegeben ist, dann nur eine diskrete Anzahl von Tangenten OB und also im vier- (hier zwei-) dimensionalen Raume nur gewisse Geschwindigkeiten auftreten können. Ist n eine ganze Zahl, dann muß nämlich

$$L = n\,\frac{h}{p}$$

oder

$$pL = \int p\,dq = nh \tag{8}$$

sein. Dies bestimmt, da p auch den Elektronenimpuls bedeutet, die möglichen Geschwindigkeiten. Es ist die gewöhnliche Quantenbedingung für diesen Fall. Wie man aus der Figur und aus (3) sieht, ist nun auch die Periode in der Zeit bestimmt.

Leiden, Instituut voor theoretische Natuurkunde, August 1926.

Über die Spektra von Atomsystemen mit zwei Elektronen.

Von **W. Heisenberg** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 24. Juli 1926.)

Als spezielles Beispiel für die Quantenmechanik der Mehrkörperprobleme, zu deren Behandlung durch das Studium eines charakteristischen Resonanzphänomens die Grundlage gegeben ist, sollen in dieser Arbeit die Atomsysteme mit zwei Elektronen und deren Spektra untersucht werden. Es ergibt sich eine befriedigende Darstellung der wesentlichsten Eigenschaften dieser Spektra.

Das Heliumatom und die ihm verwandten Ionen Li^+, Be^{++} usw. sind mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen vom Standpunkt der früheren Quantentheorie aus gewesen[1]. Die Behandlung dieses Problems nach der neueren Quantenmechanik ist bisher nicht durchgeführt worden. Als Grundlage für diese Behandlung sehen wir die Kenntnis eines für die Mehrkörperprobleme der Quantenmechanik charakteristischen Resonanzphänomens an, das vor kurzem vom Verfasser in dieser Zeitschrift behandelt worden ist[2]. Die folgenden Rechnungen sollen eine Übersicht über die Bewegungen der Elektronen im genannten Atom geben, soweit man quantenmechanisch von Bewegungen sprechen kann, und sie sollen das Spektrum von He und Li^+ qualitativ und in grober Näherung quantitativ ableiten aus den Gesetzen der Quantenmechanik. Das Verfahren, das bei diesen Rechnungen benutzt wurde, kann als konsequente Anwendung der einfachsten Störungstheorie bezeichnet werden. Die Reihen der Störungstheorie konvergieren jedoch gut nur für die hochangeregten Zustände $(D, d, F, f, \ldots)$ des Atoms; für die (P, p)-Terme schon wird die hier durchgerechnete erste Näherung dieser Reihen recht ungenau, für die (S, s)-Terme oder den Normalzustand versagt sie ganz. Um zu einer scharfen quantitativen Berechnung des Spektrums zu kommen, wird man verfeinerte Methoden ausbilden müssen, die schnell konvergente Reihen liefern, etwa ähnlich der Kramersschen Behandlung des He-Normalzustandes auf Grund der früheren Quantentheorie. Das Ziel dieser Arbeit ist jedoch nur eine Ableitung derjenigen Resultate, die sich bei systematischer Anwendung der gewöhnlichen Störungstheorie gewinnen lassen.

---

[1] A. Landé, Phys. ZS. **20**, 228, 1919; N. Bohr, Göttinger Vorträge (unpubliziert); H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **13**, 312, 1923; J. H. van Vleck, Phys. Rev. **21**, 372, 1923; M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **26**, 216, 1924.

[2] W. Heisenberg, Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926.

I. Berechnung des Spektrums ohne Berücksichtigung der Elektronenmagnete.

§ 1. Entsprechend den Rechnungen in der oben angeführten Arbeit des Verfassers muß zuerst das Verhalten des „ungestörten“ Atoms bekannt sein, bei dem die Wechselwirkung zwischen den Elektronen nicht berücksichtigt ist. Man könnte also, um völlig konsequent zu sein, als ungestörtes System ein Atom mit zwei Elektronen betrachten, bei dem beide Elektronen unter dem Einfluß der Kernladung Z stehen, ohne aufeinander eine Wechselwirkung auszuüben. Ein solches Vorgehen wäre aber sehr unzweckmäßig, denn eben bei den angeregten Zuständen des Atoms wirkt näherungsweise immer auf das eine Elektron die Kernladung Z, auf das andere wegen der Abschirmung die Kernladung $Z - 1$. In der klassisch-mechanischen Rechnung war daher das naturgemäße Ausgangssystem ein Atom, bei dem auf ein bestimmtes „inneres“ Elektron die Kernladung Z, auf das andere die Kernladung $Z - 1$ wirkte. In der Quantenmechanik würde ein solches Ausgangssystem keine vernünftige Annäherung darstellen, da ja die beiden Elektronen periodisch den Platz tauschen, weshalb einmal das eine, einmal das andere Elektron unter dem Einfluß der Ladung Z oder $Z - 1$ steht. Vielmehr scheint für die Quantenmechanik am meisten geeignet ein Ausgangssystem, bei dem für jedes Elektron in der Nähe des Kerns die Ladung Z, in einiger Entfernung die Ladung $Z - 1$ für die Kraft maßgebend ist. Man denke sich also um den Kern eine gleichmäßig geladene Kugelschale (Gesamtladung e, Radius r_0) gelegt. Dann ist im ungestörten Atom die potentielle Energie eines Elektrons:

$$-\frac{e^2 Z}{r} + f(r), \text{ wo } f(r) = \begin{cases} \dfrac{e^2}{r_0} \text{ von } r = 0 \text{ bis } r = r_0 \\ \dfrac{e^2}{r} \text{ von } r = r_0 \text{ bis } r = \infty \end{cases}. \qquad (1)$$

Der hier eingehende Radius r_0 muß nachträglich so bestimmt werden, daß die Reihen der Störungstheorie möglichst gut konvergieren.

Für eine genaue quantitative Rechnung der Termwerte wäre es also jetzt nötig, zu dem durch die potentielle Energie (1) definierten mechanischen System die Energiewerte und die Schrödingerschen Eigenfunktionen genau zu bestimmen, was ohne mathematische Schwierigkeiten durchgeführt werden kann. Für unsere Näherungsrechnung können wir diese Bestimmung aber ganz entbehren, da die Lösung von (1) praktisch genau genug übereinstimmt mit der Lösung des durch die Kernladung Z bzw. $Z - 1$ definierten mechanischen Systems, je nach der Lage von r_0

relativ zum „Bahnradius“. Denken wir zum Beispiel an eine p-Bahn. Nach der klassischen Theorie wäre die Lösung von (1) identisch mit der eines Systems der Ladung $Z - 1$, solange $r_0 < 2\,\frac{a}{Z-1}$ ist $\left(a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}\right)$. In der Quantenmechanik besteht diese Identität nicht mehr, doch sind die Unterschiede zwischen beiden Lösungen in mehrfacher Hinsicht sehr gering. Bei den Lösungen von (1), bei denen — um die einfache aus der früheren Theorie entlehnte Bezeichnungsweise zu gebrauchen — der Bahnradius wesentlich kleiner als r_0 ist, muß beachtet werden, daß die Energie sich um das additive Glied e^2/r_0 von der Energie des durch die Kernladung Z charakterisierten Systems unterscheidet.

Zur Vereinfachung der folgenden Rechnung können wir ferner annehmen, daß im ungestörten System die Projektion des Gesamtimpulses auf eine vorgegebene äußere Richtung und der Gesamtimpuls selbst „gequantelt“, d. h. Diagonalmatrizen seien. Es werden also Zusatzfelder fingiert, die schon im ungestörten System die Entartung von j und m aufheben; dies ist berechtigt, da die Quantelung von j durch die Störungsenergie, die von m durch ein beliebig kleines äußeres Feld doch eintreten wird. Im ungestörten System ist dann noch im allgemeinen eine dreifache Entartung vorhanden, neben der Resonanzentartung die der Elektronenimpulse k_1 und k_2[1]). In dem speziellen Falle jedoch, in dem das eine Elektron sich in der Grundbahn $n = 1$ befindet, fallen die beiden Impulsentartungen fort und es bleibt nur noch die Resonanzentartung übrig; dies folgt aus einer einfachen Abzählung der ungestörten Zustände mit gleicher Energie. Empirisch sind nur Terme von diesem letztgenannten Typus bekannt. Wir dürfen uns daher auch mit der Berechnung der Terme dieser Art begnügen.

Im ungestörten System (1) befindet sich also das eine Elektron in einer 1 S-Bahn. Schließen wir diejenigen Zustände des Gesamtsystems, bei denen das andere Elektron in einer S-Bahn läuft, aus — für solche Zustände ist die hier versuchte Näherungsmethode doch nicht brauchbar —, so wird r_0 stets erheblich größer als der „Radius der 1 S-Bahn“ gewählt werden können. Die Energie dieses einen Elektrons ist also in erster Näherung gegeben durch $-\frac{RhZ^2}{1^2} + \frac{e^2}{r_0}$, in nächster Näherung durch

$$-\frac{RhZ^2}{1^2} + \frac{e^2}{r_0} + \overline{\left(f(r) - \frac{e^2}{r_0}\right)} \qquad (2)$$

[1]) Tatsächlich führen Lösungen von (1), die gleichen n-, doch verschiedenen k-Werten entsprechen, zu etwas verschiedenen Energien. Diese Energieunterschiede sind aber im allgemeinen so klein, daß es konsequenter erscheint, sie zur Störungsenergie zu rechnen und das ungestörte System als entartet zu betrachten.

Der Strich bedeutet zeitliche Mittelung, genommen über die ungestörte Bewegung in einer Bahn für $n = 1$ und Ladung Z. Analog wird die Energie des anderen Elektrons im ungestörten System bestimmt durch

$$-\frac{Rh(Z-1)^2}{n^2} + \overline{\left(f(r) - \frac{e^2}{r}\right)}. \tag{3}$$

r_0 ist hier wesentlich kleiner als der Bahnradius. Gemittelt wird über eine durch die Hauptquantenzahl n, einen bestimmten Impuls k und die Ladung $(Z-1)$ charakterisierte Bahn. Vertauschung der beiden Elektronen gibt die gleiche Gesamtenergie.

Die Störungsenergie ist gegeben durch die Coulombsche Abstoßung der beiden Elektronen, vermindert um die Abweichungen des Potentials (1) vom Potential eines Kerns mit der Ladung Z. Dies ergibt

$$H^1 = \frac{e^2}{r_{12}} - f(r_1) - f(r_2). \tag{4}$$

r_{12} bedeutet den Abstand zwischen beiden Elektronen, r_1 bzw. r_2 den Abstand des Elektrons 1 bzw. 2 vom Kern.

§ 2. Betrachten wir nun einen ganz speziellen Zustand des ungestörten Atoms, charakterisiert durch den Gesamtimpuls j und dessen Projektion m auf eine feste Achse; das eine Elektron befinde sich in einer Bahn $n_1 = 1$, das andere in einer Bahn $n_2 = n \geqslant 2$. Der Drehimpuls k seiner Bahn ist, da das andere Elektron in einer S-Bahn läuft, gleich dem Gesamtimpuls des Atoms:

$$k = j. \tag{5}$$

Das System ist entartet nur noch insofern, als die Vertauschung der beiden Elektronen die gleiche Gesamtenergie ergibt und kann ganz nach der l. c. angegebenen Methode behandelt werden. Bezeichnet man den durch die Quantenzahlen $n = 1$, $k = 0$, $m = 0$ charakterisierten Zustand mit v, den durch $n = n$, $k = j$, $m = m$ charakterisierten Zustand mit w und bezeichnet ferner durch den ersten bzw. zweiten Index den Zustand des ersten bzw. zweiten Elektrons, so beruht nach den Überlegungen l. c., Gleichungen (10) bis (12), die Berechnung der säkularen Bewegungen im wesentlichen auf der Ausrechnung der Glieder

$$H^1(v\,w;\, v\,w) \quad \text{und} \quad H^1(v\,w;\, w\,v). \tag{6}$$

Diese beiden Glieder werden von m nicht abhängen, da ja ohne äußeres Feld keine Richtung im Raum ausgezeichnet sein kann. Also spaltet jeder Term des ungestörten Systems auf in zwei Terme; nur diejenigen Terme des ungestörten Systems, bei denen die Elektronen in äquivalenten Bahnen waren, bleiben einfach. Wir nennen die beiden

Termsysteme, in die das Termspektrum zerfällt, O(rtho)-System und P(ara)-System und bezeichnen mit diesem letzten Namen dasjenige System, das Zustände mit äquivalenten Bahnen enthält. Durch Berechnung der Werte (6) müssen wir zeigen, daß die Energiewerte des P-Systems größer sind als die des O-Systems, und daß der berechnete Abstand zwischen beiden dem empirischen Abstand von Ortho- und Parheliumtermen bzw. Ortho- und Paralithiumtermen näherungsweise entspricht. Daß die beiden Termsysteme nicht kombinieren, wurde l. c. bewiesen.

Die Berechnung der Größen (6) geschieht am einfachsten nach der Schrödingerschen Methode der Eigenfunktionen[1]). Bei einem wasserstoffähnlichen Atom der Kernladung Z läßt sich die zu den Quantenzahlen n, k, m gehörige Schrödingersche Eigenfunktion ψ darstellen als Produkt dreier Funktionen, von denen jede nur von einer der drei Variabeln r, ϑ, φ abhängt:

$$\psi_{n,k,m} = X_{nk}(r) \cdot Y_{km}(\vartheta)\, Z_m(\varphi). \tag{7}$$

Bezeichnet man mit $d\,\Omega$ das Raumelement $d\,r\,r^2\,d\,\vartheta \sin\vartheta\, d\,\varphi$, mit s, t irgend zwei „stationäre Zustände“ oder Eigenwerte, so gilt bei geeigneter Normierung von ψ die Orthogonalitätsrelation:

$$\int \psi_s \overline{\psi_t}\, d\,\Omega = \delta_{st} = \begin{cases} 1 \text{ für } s = t \\ 0 \text{ für } s \neq t. \end{cases} \tag{7a}$$

Der Strich über ψ_t bedeutet: konjugiert komplexer Wert. Die Funktionen X, Y, Z lauten nach Schrödinger[2]):

$$\left.\begin{aligned}
X_{n,k}(r) &= \sqrt{\left(\frac{2Z}{n a}\right)^3 \frac{(n-k-1)!}{(n+k)!\,2n}} \cdot e^{-\frac{\xi}{2}}\, \xi^k \sum_0^\infty \frac{(-\xi)^s}{s!} \binom{n+k}{n-k-1-s}, \\
&\qquad \text{wo } a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}, \quad \xi = \frac{2Z}{n a} \cdot r; \\
Y_{k,m}(\vartheta) &= \sqrt{\left(k+\frac{1}{2}\right)\frac{(k-m)!}{(k+m)!}}\, P_{km}(\cos\vartheta), \text{ wo in bekannter Weise} \\
P_{km}(t) &= \sqrt{1-t^2}^{\,m} \frac{d^m}{d t^m} P_k(t), \\
P_k(t) &= \frac{1}{2^k k!} \frac{d^k}{d t^k}(1-t^2)^k; \\
Z_m(\varphi) &= \frac{e^{i m \varphi}}{\sqrt{2\pi}}.
\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

---

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 489, 734, 1926.

[2]) Derselbe, ebenda S. 361. Die Normierungskonstanten entnehme ich einer Arbeit von I. Waller, ZS. f. Phys. **38**, 635, 1926.

Die Berechnung der Größen (6) geschieht jetzt nach den Formeln:

$$\left.\begin{aligned}
\text{a)}\quad H^1(v\,w,\,v\,w) &= \int\cdots\int H^1\,\psi_{v,Z}(r_1,\vartheta_1,\varphi_1)\,\psi_{w,Z-1}(r_2,\vartheta_2,\varphi_2)\\
&\qquad \overline{\psi}_{v,Z}(r_1,\vartheta_1,\varphi_1)\,\overline{\psi}_{w,Z-1}(r_2,\vartheta_2,\varphi_2)\,d\,\Omega_1\,d\,\Omega_2,\\
\text{b)}\quad H^1(v\,w,\,w\,v) &= \int\cdots\int H^1\,\psi_{v,Z}(r_1,\vartheta_1,\varphi_1)\,\psi_{w,Z-1}(r_2,\vartheta_2,\varphi_2)\\
&\qquad \overline{\psi}_{w,Z-1}(r_1,\vartheta_1,\varphi_1)\,\overline{\psi}_{v,Z}(r_2,\vartheta_2,\varphi_2)\,d\,\Omega_1\,d\,\Omega_2.
\end{aligned}\right\}\quad (9)$$

Hierbei wird also angenommen, daß die Eigenfunktionen des Problems (1) von den wasserstoffähnlichen Eigenfunktionen nicht sehr verschieden seien. Von diesen beiden Werten gibt der zweite: $H^1(v\,w,\,w\,v)$ nach den l. c. ausgeführten Überlegungen den halben Termabstand zwischen O- und P-System im „gestörten" System an. Der erste Wert: $H^1(v\,w,\,v\,w)$ gibt den Abstand der Mitte zwischen Ortho- und Paraterm vom Termwert des ungestörten Systems an. Es scheint zweckmäßig, zu diesem Abstand die Abweichung der Energie des ungestörten Atoms (2) und (3) vom Wert $-\frac{R\,h\,Z^2}{1^2}-\frac{R\,h\,(Z-1)^2}{n^2}$ zu addieren. Dann erhält man den Abstand der genannten Termmitte von $-\frac{R\,h\,Z^2}{1^2}-\frac{R\,h\,(Z-1)^2}{n^2}$ als

$$H^{1\prime}(v\,w,v\,w) = \int\cdots\int\left(\frac{e^2}{r_{12}}-\frac{e^2}{r_2}\right)|\,\psi^2_{v,Z}(r_1,\vartheta_1,\varphi_1)\,| \cdot |\,\psi^2_{w,Z-1}(r_2,\vartheta_2,\varphi_2)\,|\,d\,\Omega_1\,d\,\Omega_2. \quad (10)$$

In dieser Formel kommt r_0 nicht mehr vor. Die Energieänderung des gestörten Systems erster Ordnung ist also von der Wahl von r_0 unabhängig. Allerdings kann die Formel (10) für den Abstand der genannten Termmitte von $-\left(\frac{R\,h\,Z^2}{1^2}+\frac{R\,h\,(Z-1)^2}{n^2}\right)$ keinen auch nur näherungsweise richtigen Wert liefern. Wegen der Symmetrie der 1 S-Bahn verschwindet nämlich dieser Wert (10) nahezu, und die quadratischen Glieder der nächsten Ordnung der Störungsrechnung, die der Wirkung der sogenannten „Polarisation" entsprechen, geben einen größeren Beitrag zu dem genannten Abstand als das Glied (10). Dagegen stellt für den Abstand zwischen O- und P-System die Formel (9) wirklich die erste Approximation dar.

Bei der numerischen Ausrechnung der Größen (6) wird es zweckmäßig sein, in (9) zuerst die Integration über die Winkel

und dann die über die Radien auszuführen. Es ergibt sich zunächst nach (8):

$$\left.\begin{aligned} &\iint\left(\frac{e^2}{r_{12}}-\frac{e^2}{r_2}\right) Y_{0,0}^2(\vartheta_1)\, Z_{0,0}^2(\varphi_1)\, d\varphi_1\, d\vartheta_1 \sin\vartheta_1 \\ &= \iint\left(\frac{e^2}{\sqrt{r_1^2+r_2^2-2\,r_1 r_2\cos(1,2)}}-\frac{e^2}{r_2}\right)\frac{1}{4\pi}\sin\vartheta_1\, d\vartheta_1\, d\varphi_1 \\ &= \frac{e^2}{r_{(1,2)}}-\frac{e^2}{r_2},\ \text{wo für } r_{(1,2)} \text{ gilt: } r_{(1,2)} = \begin{cases} r_1 \text{ für } r_1 > r_2 \\ r_2 \text{ für } r_2 > r_1. \end{cases} \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Die Integration über die Winkel ϑ_2, φ_2 ergibt den Faktor 1, und es bleibt

$$\left.\begin{aligned} &H^{1'}(v\,w, v\,w) \\ &= \iint d\,r_1\, r_1^2\, d\,r_2\, r_2^2\, X_{1,0;\,Z}^2(r_1)\, X_{n,k;\,Z-1}^2(r_2)\left(\frac{e^2}{r_{(1,2)}}-\frac{e^2}{r_2}\right). \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Bei Einführung der Abkürzung $\xi = \frac{2Z}{a} r$ ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} H^{1'}(v\,w, v\,w) &= \int_0^\infty d\,r_2\, r_2^2\, X_{n,k;\,Z-1}^2(r_2) \\ &\qquad \cdot \frac{1}{2}\int_0^\infty e^{-\xi_1}\xi_1^2\, d\,\xi_1\left(\frac{e^2}{\xi_{(1,2)}}-\frac{e^2}{\xi_2}\right)\frac{2Z}{a} \\ &= -\frac{Z e^2}{a}\int_0^\infty d\,r_2\, r_2^2\,\frac{e^{-\xi_2}(2+\xi_2)}{\xi_2}\, X_{n,k;\,Z-1}^2(r_2). \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

In den folgenden Rechnungen sollen die gesuchten Mittelwerte nicht für alle n und k exakt ausgerechnet werden; es läßt sich nämlich leicht zeigen, daß die gesuchten Mittelwerte stets zu Energieformeln vom Rydberg-Ritzschen Typus (näherungsweise) Anlaß geben. Es genügt daher. bei einem gegebenen Werte von k den Mittelwert für die beiden kleinsten Werte von n ($k+1$ und $k+2$) auszurechnen und die übrigen Mittelwerte nach der Rydberg-Ritzschen Formel zu extrapolieren. Es seien daher die aus (8) hervorgehenden Formeln angeführt:

$$\left.\begin{aligned} X_{k+1,k} &= \sqrt{\left(\frac{2Z}{(k+1)a}\right)^3 \frac{1}{(2k+2)!}}\; e^{-\frac{\xi}{2}}\xi^k, \quad \text{wo } \xi = \frac{2Z}{(k+1)a} r, \\ X_{k+2,k} &= \sqrt{\left(\frac{2Z}{(k+2)a}\right)^3 \frac{1}{(2k+2)!\,(2k+4)}}\; e^{-\frac{\xi}{2}}\xi^k(2k+2-\xi), \\ &\qquad \xi = \frac{2Z}{(k+2)a} r. \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Beachtet man, daß für den Zustand n, k die Ladung $Z - 1$ maßgebend ist, und setzt man $\varepsilon = \frac{Z-1}{Z \cdot n}$, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} & H^{1'}_{n=k+1}(v\,w, v\,w) \\ & = -\frac{Z e^2}{a} \cdot \varepsilon^{3+2k} \frac{1}{(2k+2)!} \int_0^\infty d\xi_2\, e^{-\xi_2(1+\varepsilon)} \xi_2^{2k+1} (2 + \xi_2) \\ & = -2 Rh \cdot Z \frac{(Z-1)^{2k+3}}{(Z(k+2)-1)^{2k+3}} \left(1 + \frac{Z(k+2)-1}{Z(k+1)^2}\right) \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

und

$$\left.\begin{aligned} & H^{1'}_{n=k+2}(v\,w, v\,w) = -\frac{Z e^2}{a} \varepsilon^{3+2k} \\ & \cdot \frac{1}{(2k+2)!\,(2k+4)} \int_0^\infty d\xi_2\, e^{-\xi_2(1+\varepsilon)} \xi_2^{2k+1} (2+\xi_2)(2k+2-\xi_2\varepsilon)^2 \\ & = -2 Z R h \frac{(Z-1)^{2k+3}}{(Z(k+3)-1)^{2k+3}} \frac{4(k+1)(k+2) + (2k+6)\varepsilon^2 + 2\varepsilon^3}{(1+\varepsilon)^2 \cdot (2k+4)}. \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Die numerische Rechnung ergibt für $\frac{H^{1'}(v\,w, v\,w)}{Rh}$:

Tabelle 1.

		$k = 1$	$k = 2$
$Z = 2$	$n = k + 1$ . .	$-0{,}0020$	$-6{,}7 \cdot 10^{-6}$
	$n = k + 2$ . .	$-0{,}00070$	—
$Z = 3$	$n = k + 1$ . .	$-0{,}0098$	$-5{,}5 \cdot 10^{-5}$
	$n = k + 2$ . .	$-0{,}0032$	—

Von den Mittelwerten für $k = 2$ ist nur je einer angegeben, da sich herausstellt, daß die zum Wert $k = 2$ gehörigen Änderungen von $H^{1'}$ durch die Ritzkorrektion in der hier angestrebten Approximation vernachlässigt werden können. Für Werte von $k \geqq 3$ gibt $H^{1'}$ keinen merklichen Beitrag zur Rydbergkorrektion. Der von $H^{1'}$ herrührende Beitrag zur Termkorrektion δ, definiert durch $E = -\frac{RhZ^2}{1^2} - \frac{Rh(Z-1)^2}{(n+\delta)^2}$, wird:

Tabelle 2.

		$k = 1$	$k = 2$
$Z = 2$	$n = 2$	$-0{,}0080$	$-9 \cdot 10^{-5}$
	$n = 3$	$-0{,}0095$	—
$Z = 3$	$n = 2$	$-0{,}0098$	$-1{,}9 \cdot 10^{-4}$
	$n = 3$	$-0{,}0108$	—

Das Ritzsche Glied ist sehr klein im Verhältnis zur ganzen Korrektion.

Wir gehen nun zur Berechnung der Größe $H^1(vw, wv)$ über und nehmen zuerst die Integration über die Winkel vor. H^1 kann bei dieser Integration ersetzt werden durch das Glied $\frac{e^2}{r_{12}}$, da alle anderen Glieder nur von den Koordinaten je eines Elektrons abhängen, also zu einem Fourierglied, das Übergängen beider Elektronen entspricht, keinen Beitrag geben können.

Sei x eine Größe < 1, so handelt es sich also zunächst um das Integral

$$\left.\frac{1}{4\pi}\oint\oint\frac{Y_{km}(\vartheta_1)Y_{km}(\vartheta_2)Z_m(\varphi_1)Z_m(\varphi_2)\,d\vartheta_1\sin\vartheta_1\,d\varphi_1\,d\vartheta_2\sin\vartheta_2\,d\varphi_2}{\sqrt{1-2x(\cos\vartheta_1\cos\vartheta_2+\sin\vartheta_1\sin\vartheta_2\cos(\varphi_1-\varphi_2)+x^2}}\right\} \quad (17)$$

Dieses Integral ist wegen (8) zurückführbar auf das bei Kugelfunktionentwicklungen bekannte Poissonsche Integral[1]) und hat den Wert

$$\frac{x^k}{2k+1}. \quad (18)$$

Bezeichnet man wieder mit $r_{(1,2)}$ den größeren, mit $r_{(2,1)}$ den kleineren der beiden Werte r_1 und r_2, so wird also

$$\left.\begin{aligned} &H^1(vw, wv) \\ &= \int_0^\infty\int_0^\infty dr_1\,r_1^2\,dr_2\,r_2^2\,\frac{e^2\,r_{(2,1)}^k}{r_{(1,2)}^{k+1}}\cdot X_{nk}(r_1)\,X_{10}(r_1)\,X_{nk}(r_2)\,X_{10}(r_2). \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Für den Spezialfall $n = k + 1$ ergibt sich, wenn wieder $\xi = \frac{2Z}{a} r$ und $\varepsilon = \frac{Z-1}{Z(k+1)}$ gesetzt wird:

$$\left.\begin{aligned} &H^1(vw, wv) \\ &= \frac{2e^2 Z}{a}\cdot\frac{\varepsilon^{2k+3}}{2.(2k+2)!}\,\frac{1}{(2k+1)}\int_0^\infty\int_0^\infty\frac{\xi_{(2,1)}^k}{\xi_{(1,2)}^{k+1}}\,\xi_1^k e^{-\xi_1\frac{1+\varepsilon}{2}}\,\xi_2^k e^{-\xi_2\frac{1+\varepsilon}{2}}\,d\xi_1\,\xi_1^2\,d\xi_2\,\xi_2^2 \\ &= \frac{e^2 Z}{a}\cdot\frac{\varepsilon^{2k+3}}{(2k+2)!\,(2k+1)}\int_0^\infty d\xi_1\,\xi_1\,e^{-\xi_1\cdot\frac{1+\varepsilon}{2}}\left\{\int_0^{\xi_1} d\xi_2\,\xi_2^{2k+2}\,e^{-\xi_2\frac{1+\varepsilon}{2}}\right. \\ &\qquad\left. + \xi_1^{2k+1}\int_{\xi_1}^\infty d\xi_2\,\xi_2\,e^{-\xi_2\frac{1+\varepsilon}{2}}\right\}. \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

[1]) Vgl. z. B. Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik, Berlin 1924, **1**, 423.

Die Ausführung dieses Integrals ergibt $\left(\varepsilon = \frac{Z-1}{(k+1)Z}\right)$:

$$H^1_{n=k+1}(v\,w,\,w\,v) = Rh\,.\,Z\,\frac{8\,\varepsilon^{2k+3}}{(1+\varepsilon)^{2k+5}}\,\frac{2k+5}{2k+1}. \qquad (21)$$

Analog folgt für $n = k + 2 \left(\varepsilon = \frac{Z-1}{Z(k+2)}\right)$:

$$H^1_{n=k+2}(v\,w,w\,v) = \frac{e^2 Z}{a}\,\frac{\varepsilon^{2k+3}}{(2k+2)!\,(2k+4)}\int\limits_0^\infty d\,\xi_1\,\xi_1^{2+k}(2k+2-\xi_1\,\varepsilon)\,e^{-\frac{1+\varepsilon}{2}\xi_1}$$

$$\cdot\int\limits_0^\infty d\,\xi_2\,\xi_2^{2+k}\,.\,\frac{\xi^k_{(2,1)}}{\xi^{k+1}_{(1,2)}}\,(2k+2-\xi_2\,\varepsilon)\,\varepsilon^{-\frac{1+\varepsilon}{2}\xi_2}$$

und

$$\left.\begin{aligned} H^1_{n=k+2}(v\,w,\,w\,v) &= Z\,R\,h\,\frac{8\,\varepsilon^{2k+3}}{(1+\varepsilon)^{2k+5}} \\ &\frac{\left\{(2k+2)^2(2k+5)-2\left(\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)(2k+2)(4k^2+20k+25)+\left(\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)^2(2k+3)(4k^2+26k+44)\right\}}{(2k+4)(2k+1)}.\end{aligned}\right\}(22)$$

Aus diesen Rechnungen folgt zunächst, daß $H^1(v\,w,\,w\,v)$ stets positiv ist. Nach den l. c. angestellten Überlegungen bedeutet dies, daß das P-System, also jenes Termsystem, das Zustände mit äquivalenten Elektronen enthält, stets die höher liegenden Termwerte besitzt.

Die numerischen Werte für $\frac{H^1(v\,w,\,w\,v)}{Rh}$ sind:

Tabelle 3.

		$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$
$Z = 2$	$n = k + 1$	0,007 65	0,000 025 7	$5{,}25\,.\,10^{-8}$
	$n = k + 2$	0,002 46	0,000 015 0	$4{,}31\,.\,10^{-8}$
$Z = 3$	$n = k + 1$	0,030 7	0,000 189	$6{,}95\,.\,10^{-7}$
	$n = k + 2$	0,009 35	0,000 108	$5{,}72\,.\,10^{-7}$

Der Unterschied zwischen Ortho- und Paraterm ist in dieser Näherung nach den l. c. angestellten Überlegungen gleich $2\,H^1(v\,w,\,w\,v)$.

Aus den oben angegebenen Zahlen ist in der folgenden Tabelle die Differenz der Rydberg-Ritzkorrektionen von Para- und Orthotermen nach der Formel $\frac{n^3}{(Z-1)^2}\cdot\frac{H^1(v\,w,\,w\,v)}{Rh} = \Delta\,\delta$ berechnet und mit den empirischen Werten verglichen. Die empirischen Werte für den Abstand

zwischen Ortho- und Paralithium entnehme ich Messungen von S. Werner[1]):

Tabelle 4.

	$\Delta\delta$ für					
	$2p-2P$	$3p-3P$	$3d-3D$	$4d-4D$	$4f-4F$	$5f-5F$
He ber.	0,061	0,067	0,000 69	0,000 96	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$	$5{,}4 \cdot 10^{-6}$
He gem.	0,075	0,079	0,000 44	0,000 63	—	—
Li^+ ber.	0,061	0,063	0,001 3	0,001 7	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Li^+ gem.	0,067	0,069	0,001 0	0,001 4	—	—

Bei den P-Termen kann man nicht erwarten, daß die Formeln (21) und (22) ein recht genaues Resultat geben. Bei den D-Termen mag ein Teil der schlechten Übereinstimmung daran liegen, daß es sich um Größen handelt, die nahe an der Grenze der Meßgenauigkeit liegen; es mag aber der theoretische Wert auch noch durch die quadratischen Glieder, d. h. in der zweiten Näherung des Störungsverfahrens, erhebliche Änderungen erfahren. Es handelt sich bei den hier durchgeführten Rechnungen eben um eine Abschätzung. Das qualitative Verhalten der Rydberg-Ritz-korrektion als Funktion der Quantenzahlen wird durch die Theorie wohl befriedigend wiedergegeben.

§ 3. Um neben dem relativen Abstand des O- und P-Systems auch die absolute Lage der Terme etwa relativ zu den Wasserstofftermen zu errechnen, muß man zur zweiten Näherung in der Störungsenergie übergehen. Eine exakte Durchführung dieser zweiten Näherung wäre aber sehr mühsam, daher habe ich mich auch hier mit einer rohen Abschätzung der Glieder zweiter Ordnung begnügt. Für große Werte von k ist es anschaulich ohne weiteres einleuchtend, daß der größte Beitrag zum Gliede zweiter Ordnung von der sogenannten „Polarisation" des Atominneren herrührt. Neben der Polarisationswirkung sind noch andere Glieder vorhanden — höheren induzierten Polen (Quadrupolen usw.) entsprechend —, die sowohl die absolute Lage der Terme, wie die relative Lage von O- und P-Systemtermen merklich beeinflussen. Die Wirkung des induzierten Dipols jedoch beeinflußt die relative Lage der beiden Termsysteme nicht. Näherungsweise gibt also das Polarisationsglied (nach

[1]) Herr S. Werner hat mir die Resultate dieser Messungen freundlicherweise noch vor der Publikation mitgeteilt. Siehe auch die inzwischen erschienene Arbeit von H. Schüler, ZS. f. Phys. **37**, 568, 1926. Das Spektrum von Ortholithium$^+$ wurde angegeben von H. Schüler, Naturw. **12**, 579, 1924; Ann. d. Phys. **76**, 292, 1925 und S. Werner, Nature, Febr. 1924, Nature, Okt. 1925.

Hinzufügung des in den Tabellen 1 und 2 berechneten Gliedes erster Ordnung) direkt den Abstand der **Mitte** zwischen den Termen des *O*- und *P*-Systems und dem betreffenden Wasserstoffterm an. Für große Werte von *k* kann man das Polarisationsglied den Rechnungen von I. Waller (l. c.) entnehmen. Für kleine Werte von *k* jedoch stellen, wie Waller bemerkt, seine Rechnungen keine Näherung für das gesuchte Glied dar. Man kann sich dies wieder anschaulich klar machen. Waller berechnet die polarisierende Wirkung eines homogenen elektrischen Feldes auf das Atominnere. Solange das induzierende Elektron weit vom Kern entfernt ist, mag die von ihm auf das Atominnere wirkende Kraft als homogenes elektrisches Feld angesehen werden. Wird sein Abstand vom Kern jedoch von der gleichen Größenordnung, wie der des inneren Elektrons, so ist eine solche Approximation durch ein homogenes Feld unrichtig, der induzierte Dipol wird wesentlich kleiner als der durch Wirkung eines homogenen Kraftfeldes berechnete. Wenn man diese Abnahme der Polarisierbarkeit mit abnehmendem *k* näher studiert auf Grund der Glieder zweiter Ordnung, so kommt man zu dem Resultat, daß schon für *d*-, *D*-, *f*-, *F*- usw. Terme die Werte Wallers eine sehr gute Annäherung darstellen, daß aber für die *P*-Terme das Polarisationsglied in Wirklichkeit nur etwa den dritten Teil des aus der Wallerschen Rechnung folgenden Wertes beträgt. Die zu diesem Resultat führende Rechnung will ich hier nicht angeben. Als Beitrag der Polarisationswirkung zur Rydberg-Ritzkorrektion entnehmen wir also aus der Arbeit von Waller (l. c., S. 646) die Werte (die Werte für *P*-Terme haben wir durch 3 dividiert):

	P	*D*	*F*
He	∼ — 0,018	— 0,0025	— 0,000 43
Li^+	∼ — 0,014	— 0,0021	— 0,000 34

Wir addieren hierzu den von den Gliedern $H^{1'}(vw, vw)$ herrührenden Beitrag erster Ordnung und vergleichen dies mit der gemessenen Rydbergkorrektion der Mitte zwischen Ortho- und Paraterm.

Tabelle 5.

		P	*D*	*F*
He	ber. . . .	∼ — 0,028	— 0,0026	— 0,000 43
	gem. . . .	— 0,029	— 0,0025	—
Li^+	ber. . . .	∼ — 0,025	— 0,0023	— 0,000 34
	gem. . . .	— 0,020	— 0,0022	∼ — 0,000 2

Die theoretischen Werte für P-Terme sind auf Grund der Abschätzung, durch die sie gewonnen sind, erheblich ungenauer, als es bei der guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung den Anschein hat.

Durch die vorhergehenden Rechnungen sind wir zu einer allgemeinen Übersicht über die Lage der Terme des gesuchten Spektrums gekommen. Bei diesen Abschätzungen mußten die S-Terme sowie diejenigen Terme, die angeregten Zuständen beider Elektronen entsprechen, ausgeschlossen werden. Für die Übergangswahrscheinlichkeiten folgt aus den l. c. ausgeführten Rechnungen, daß bei dem in diesem 1. Teil behandelten Atommodell, das aus Punktladungen aufgebaut ist, Interkombinationen zwischen O- und P-System nicht vorkommen; die Übergangswahrscheinlichkeiten innerhalb des einzelnen Systems weichen (ausgenommen die Übergänge zum 1 S-Term!) von denen des Wasserstoffs nicht mehr ab, als die Energie der betreffenden stationären Zustände von der entsprechenden Wasserstoffenergie. Die Behandlung des aus Punktladungen aufgebauten Atoms ist deshalb für uns zu einem vorläufigen Abschluß gebracht, und wir gehen zur Behandlung des aus magnetischen Elektronen gebauten Modells und zur Diskussion der Feinstruktur über.

II. Das Spektrum bei Berücksichtigung der Elektronenmagnete.

§ 1. Zur ersten Orientierung sei das folgende Problem behandelt: Der Schwerpunkt der beiden Elektronen sei fest, die Drehimpulse $\mathfrak{s}_1$, $\mathfrak{s}_2$ der Elektronen („Quantenzahl" $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$) jedoch der Richtung nach unbestimmt. Zwischen jedem der beiden Elektronenmagnete und irgend einer festen äußeren Kraft $\mathfrak{K}$ bestehe eine Wechselwirkung, die durch das Glied $H_1(\mathfrak{K}, \mathfrak{s})$ in der Hamiltonschen Funktion beschrieben werde. Ferner soll die Wechselwirkung zwischen beiden Magneten durch $H_2(\mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2)$ gegeben sein. Wesentlich ist, daß sich die beiden Elektronenmagnete in jeder Beziehung gleich verhalten. Die Lösung dieses Problems nach der früheren Quantentheorie würde offenbar so lauten: die beiden Elektronenmagnete stellen sich parallel oder antiparallel — unabhängig vom Verhältnis der Größenordnung von H_1 und H_2, da die Wirkung der äußeren Kraft auf beide Magnete die gleiche ist —, die Orientierung des Gesamtsystems im äußeren Felde $\mathfrak{K}$ gibt wegen $|\mathfrak{s}_1| = |\mathfrak{s}_2| = \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ zu einem „Triplett" und einem „Singlett" Anlaß.

Ein ganz analoges Resultat ergibt sich aus der quantenmechanischen Behandlung. Die Projektionen von $\mathfrak{s}_1$, $\mathfrak{s}_2$ auf die Richtung der äußeren

Kraft $\mathfrak{K}$ sollen mit m_1, m_2 bezeichnet werden. Die Größe $m_1 + m_2 = m$ kann wieder von vornherein als Diagonalmatrix angesehen werden. Es gibt also im ungestörten System vier Zustände, die wir mit a, b, c, d numerieren wollen.

m_1	m_2	m	
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	a
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	b
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	c
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	d

Die Zustände a und d sind wegen der Quantisierung von m offenbar schon im ungestörten System festgelegt und haben die Energie $H_1(aa) + H_2(aa)$ bzw. $H_1(dd) + H_2(dd)$, wobei $H_2(aa) = H_2(dd)$. Zwischen den Zuständen b und c jedoch besteht die Resonanzentartung, wie sie l. c. beschrieben worden ist. Von diesem Gesichtspunkt aus sind a und d Zustände mit äquivalenten Teilsystemen. Sie kombinieren daher auch nur mit einer der beiden Lösungen des Resonanzproblems bc, und die Teilung der vier Zustände in zwei Systeme von ein und drei Zuständen erscheint hier als Analogon zur Einteilung in O- und P-System in Teil I. Die Energie der Zustände „b, c" des gestörten Systems wird wieder nach l. c., Gleichung (12) [hierbei ist zu beachten, das $H_1(bc) = 0$]

$$„b“ : H_1(b,b) + H_2(bb) + H_2(bc) \text{ bzw. } „c“ : H_1(bb) + H_2(bb) - H_2(bc). \quad (23)$$

Wesentlich dafür, daß die Resonanzeinteilung mit der Einteilung in „Multipletts" (Singlett-Triplett) übereinstimmt, ist der Umstand, daß für die Elektronen $s = \frac{1}{2}$ ist.

Denken wir uns nun wieder nach l. c., Gleichung (16) die Schrödingerschen Eigenfunktionen dieses Problems aufgeschrieben, so werden die zu den „Triplett"-Zuständen a, b, d gehörigen Eigenfunktionen in den Koordinaten der beiden Elektronenmagnete symmetrisch sein, die zum „Singlett" c gehörige Eigenfunktion wird bei Vertauschung der Elektronen das Vorzeichen wechseln, sagen wir „antisymmetrisch" sein.

An diesen Betrachtungen ändert sich prinzipiell nichts, wenn man zum eigentlichen Problem, dem Heliumatom mit magnetischen Elektronen, übergeht. Solange die durch H_1 und H_2 charakterisierten Wechselwirkungsenergien erheblich kleiner sind als die Energien und Energiedifferenzen des im 1. Teile behandelten Modells, so kann die eben durchgeführte Rechnung direkt als Lösung der Gleichung der säkularen Bewegungen für das gestörte System angesehen werden, wobei als ungestörtes System eben jeder beliebige Zustand des Modells im 1. Teile

in Betracht kommt. Nur die Orientierung der (parallelen oder antiparallelen) Vektoren $\mathfrak{s}_1$ und $\mathfrak{s}_2$ erfolgt nicht nach einer äußeren Kraft $\mathfrak{K}$, sondern durch Impulszusammensetzung mit dem Impulsmoment des Modells vom 1. Teile nach der gewöhnlichen Strukturregel.

Der Grund, weshalb sich die Vektoren $\mathfrak{s}_1$ und $\mathfrak{s}_2$ parallel bzw. antiparallel stellen, wie es die gewöhnliche Strukturregel fordert, ist also nicht etwa eine große Wechselwirkung zwischen $\mathfrak{s}_1$ und $\mathfrak{s}_2$, sondern es ist der Umstand, daß auf beide Magnete durchaus die gleiche Kraft wirkt; denn die beiden Elektronen des im ersten Teil behandelten Modells führen ja im Laufe der Zeit genau die gleichen Bewegungen (in verschiedener Phase) aus.

Auch die Einteilung des ganzen Termsystems in die beiden Teilsysteme, die nicht kombinieren, ergibt sich jetzt ohne Schwierigkeit. Die Schrödingersche Eigenfunktion eines Zustandes des ganzen Atoms ist gleich dem Produkt der Eigenfunktionen des Modells vom Teil I und der des eben besprochenen „Singlett-Triplettmodells". Da die Eigenfunktionen des O-Systems antisymmetrisch, die des P-Systems symmetrisch waren, werden die Eigenfunktionen des ganzen Atoms

symmetrisch für die Tripletts des P-Systems und die Singletts des O-Systems,

antisymmetrisch für die Singletts des P-Systems und die Tripletts des O-Systems.

Dadurch ist die Einteilung in die nichtkombinierenden Termsysteme gegeben; wählt man insbesondere dasjenige Teilsystem aus, das keine äquivalenten Bahnen enthält, so werden die Paraterme Singletts, die Orthoterme Tripletts. Diese Einteilung in nichtkombinierende Teilsysteme bleibt (vgl. l. c.) auch dann noch bestehen, wenn die Voraussetzung der oben angedeuteten Rechnungen nicht mehr erfüllt ist, d. h. wenn z. B. der O—P-Abstand nicht mehr groß gegenüber den Werten H_1 und H_2 ist. In diesem Falle hört aber die einfache Einteilung des Spektrums in Singletts und Tripletts auf.

Dieses Verhalten hat eine große Ähnlichkeit mit dem Verhalten eines Atoms ohne Resonanz und mit einer Wechselwirkung von der Größenordnung des Singlett-Triplettabstandes zwischen den Elektronenmagneten und es ist durchaus verständlich, daß die meisten charakteristischen Struktureigenschaften auf dieses letztere Modell zurückgeführt werden konnten.

Umgekehrt gibt auch das hier diskutierte Zweielektronenmodell alle feineren Züge in der Struktur z. B. der Erdalkalispektren wieder. Für

die Tripletts wird das bekannte „Kosinusgesetz“ immer dann gelten, wenn die magnetische Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen größer ist als die Wirkung der beiden Elektronenmagnete aufeinander. In einem äußeren Magnetfeld werden die Tripletts sich verhalten wie in den sonst zur Ableitung der Zeemaneffekte diskutierten Modellen.

§ 2. Man kann sich die Frage stellen, weshalb gerade He und Li^+ aus der Reihe der Erdalkalien insofern herausfallen, als für sie die Feinstruktur nicht dem gewöhnlichen Triplettschema entspricht. Der Grund dafür muß in der relativ großen Wechselwirkung der Elektronenmagnete aufeinander zu suchen sein[1]). Um die Feinstruktur von He und Li^+ näher zu untersuchen, schreiben wir denjenigen Teil der **Hamilton**schen Funktion des ganzen Modells, der der Wirkung der Magnete entspricht, in derselben Näherung, wie es beim Wasserstoff üblich ist, an ($\mathfrak{r}_1 \mathfrak{v}_1$ bzw. $\mathfrak{r}_2 \mathfrak{v}_2$ seien Radius und Geschwindigkeit der Elektronen):

$$\left.\begin{aligned} \varDelta H = {} & \frac{e^2 Z}{m c^2} \frac{[\mathfrak{r}_1 \mathfrak{v}_1]}{r_1^3} \mathfrak{s}_1 - \frac{e^2}{m c^2} \frac{[\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2, \mathfrak{v}_1 - \mathfrak{v}_2]}{r_{12}^3} \mathfrak{s}_1 \\ & + \frac{e^2 Z}{m c^2} \frac{[\mathfrak{r}_2 \mathfrak{v}_2]}{r_2^3} \mathfrak{s}_2 - \frac{e^2}{m c^2} \frac{[\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1, \mathfrak{v}_2 - \mathfrak{v}_1]}{r_{12}^3} \mathfrak{s}_2 \\ & - \frac{e^2 Z}{2 m c^2} \frac{[\mathfrak{r}_1 \mathfrak{v}_1]}{r_1^3} \mathfrak{s}_1 + \frac{e^2}{2 m c^2} \frac{[\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2, \mathfrak{v}_1]}{r_{12}^3} \mathfrak{s}_1 \\ & - \frac{e^2 Z}{2 m c^2} \frac{[\mathfrak{r}_2 \mathfrak{v}_2]}{r_2^3} \mathfrak{s}_2 + \frac{e^2}{2 m c^2} \frac{[\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1, \mathfrak{v}_2]}{r_{12}^3} \mathfrak{s}_2 \\ & + \frac{e^2}{m^2 c^2} \frac{-3 (\mathfrak{s}_1, \mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1)(\mathfrak{s}_2, \mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1) + (\mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_2) r_{12}^2}{r_{12}^5} \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

Die erste und zweite Zeile entspricht der magnetischen Wechselwirkung in demjenigen Bezugssystem, in dem das betreffende Elektron ruht. Zeile 3 und 4 gibt die nach **Thomas**[2]) von der Lorentztransformation herrührenden Glieder [die hier direkt verwendet werden können, da uns nur der zeitliche Mittelwert von (24) interessiert]. Zeile 5 gibt die Wechselwirkung zwischen beiden Magneten an. Es muß jetzt der Mittelwert von (24) über die ungestörte Bewegung gebildet werden.

$$\varDelta \overline{H} = \int \cdots \int d\Omega_1 \, d\Omega_2 \, \tfrac{1}{2} [\varphi_1(v) \varphi_2(w) - \varphi_1(w) \varphi_2(v)]^2 \varDelta H.$$

Dieser Mittelwert zerfällt wieder in zwei und zwei Glieder vom Typus (9a) und (9b). Die letzteren zwei Glieder entsprechen der Resonanzwirkung und dürften nur einen Bruchteil der ersten Glieder ausmachen. Zur

[1]) Den Hinweis hierauf, sowie viele wertvolle Anregungen in gemeinsamen Diskussionen verdanke ich Herrn N. **Bohr**.

[2]) L. H. **Thomas**, Nature **117**, 514, 1926.

groben Abschätzung begnügen wir uns mit der Berechnung der ersten Glieder, die der zweiten scheint auch rechnerisch recht kompliziert. Bei den ersten Gliedern ist zunächst der Mittelwert für das Elektron 1 in einer 1 S-Bahn vorzunehmen, für das andere in einer n, k-Bahn, dann sind die beiden Elektronen zu vertauschen und man muß zwischen beiden Werten das arithmetische Mittel nehmen. Es mag in dieser Näherung erlaubt sein, den kleineren Radius, z. B. $\mathfrak{r}_1$ gegen $\mathfrak{r}_2$ bzw. umgekehrt zu streichen. Mittelt man ferner in der fünften Zeile von (24) zunächst nach der klassischen Theorie über die „k-Präzession" des äußeren Elektrons, so kann man $\overline{\dfrac{-3(\mathfrak{s}_1\mathfrak{r}_1)(\mathfrak{s}_2\mathfrak{r}_1)+(\mathfrak{s}_1\mathfrak{s}_2)r_1^2}{r_1^5}}$ ersetzen durch $\overline{\dfrac{\frac{3}{2}(\mathfrak{s}_1\bar{\mathfrak{k}}_1)(\mathfrak{s}_2\bar{\mathfrak{k}}_1)-\frac{1}{2}(\mathfrak{s}_1\mathfrak{s}_2)}{r_1^3}}$ (bzw. mit $\mathfrak{k}_2$), wo $\bar{\mathfrak{k}}_1$ bzw. $\bar{\mathfrak{k}}_2$ den Einheitsvektor in der Richtung $\mathfrak{k}_1$ bzw. $\mathfrak{k}_2$ bezeichnet. Wir nehmen an, daß die quantenmechanische Mittelung zum gleichen Resultat führt. Dann entsteht aus (24) wegen $k_{1S} = 0$:

$$\Delta H = \frac{e^2}{2m^2c^2}\left(\frac{1}{r^3}\right)_{n,k}\left\{(Z-3).\mathfrak{k}\,\frac{\mathfrak{s}_1+\mathfrak{s}_2}{2}+3\,|\mathfrak{s}_1|\cos(\mathfrak{s}_1\mathfrak{k}).|\mathfrak{s}_2|\cos(\mathfrak{s}_2\mathfrak{k})-(\mathfrak{s}_1\mathfrak{s}_2)\right\}. \tag{25}$$

Das letzte Glied der Klammer gibt zur Feinstruktur innerhalb des Tripletts keinen Beitrag, da es nur von der relativen Lage von $\mathfrak{s}_1$ und $\mathfrak{s}_2$ abhängt.

Um das zweite Glied der Klammer auszurechnen, bemerken wir, daß klassisch:

$$|\mathfrak{s}_1|\cos(\mathfrak{s}_1\mathfrak{k}) = |\mathfrak{s}_1|.\{\cos(\mathfrak{k}\mathfrak{s})\cos(\mathfrak{s}_1\mathfrak{s})-\sin(\mathfrak{k}\mathfrak{s})\sin(\mathfrak{s}_1\mathfrak{s})\cos\psi\}, \tag{26}$$

wo $\mathfrak{s} = \mathfrak{s}_1+\mathfrak{s}_2$ und ψ der zu diesem $\mathfrak{s}$ kanonisch konjugierte Winkel[1]) ist. Analog

$$|\mathfrak{s}_2|\cos(\mathfrak{s}_2\mathfrak{k}) = |\mathfrak{s}_2|\{\cos(\mathfrak{k}\mathfrak{s})\cos(\mathfrak{s}_2\mathfrak{s})+\sin(\mathfrak{k}\mathfrak{s})\sin(\mathfrak{s}_2\mathfrak{s})\cos\psi\}. \tag{27}$$

Also

$$\overline{|\mathfrak{s}_1|\cos(\mathfrak{s}_1\mathfrak{k})\,|\mathfrak{s}_2|\cos(\mathfrak{s}_2\mathfrak{k})} = |\mathfrak{s}_1|\,|\mathfrak{s}_2|\,\{\cos^2(\mathfrak{k}\mathfrak{s})\cos(\mathfrak{s}_1\mathfrak{s})\cos(\mathfrak{s}_2\mathfrak{s}) - \tfrac{1}{2}\sin^2(\mathfrak{k}\mathfrak{s})\sin(\mathfrak{s}_1\mathfrak{s})\sin(\mathfrak{s}_2\mathfrak{s})\}. \tag{28}$$

Diese Rechnung läßt sich auf Grund der Kronigschen[2]) Formeln in die Quantenmechanik übertragen.

Es ist zu diesem Zwecke am einfachsten, unter Beachtung der Normierung unsere Vektoren $\mathfrak{s}_1$, $\mathfrak{s}_2$ mit Kronigs Vektoren K_1 und K_0, unser $\mathfrak{s}$

[1]) Vgl. z. B. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **26**, 291, 1924.

[2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **33**, 261, 1925. Der Beweis dieser Formeln auf Grund der Quantenmechanik wurde gegeben von P. Dirac, Proc. Roy. Soc. London **111**, 281, 1926.

mit Kronigs L, unser $\mathfrak{k}$ mit Kronigs J(!), unser j mit Kronigs R zu identifizieren. Dann gibt eine naheliegende Erweiterung der Kronigschen Tabelle 2 (l. c., S. 265) die gesuchten Mittelwerte. Das Resultat ist für $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$, $s = 1$:

$$\overline{|\mathfrak{s}_1|\cos(\mathfrak{s}_1\mathfrak{k})|\mathfrak{s}_2|\cos(\mathfrak{s}_2\mathfrak{k})} = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \left\{\frac{[j(j+1)-k(k+1)-s(s+1)]^2}{16\,k(k+1)} - \frac{[-(k+\frac{1}{2})^2+(j+s+\frac{1}{2})^2][(k+\frac{1}{2})^2-(j-s+\frac{1}{2})^2]}{16\,k(k+1)}\right\}. \tag{29}$$

Daraus wieder für $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$, $s = 1$:

$$\varDelta H = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{e^2}{2\,m^2 c^2}\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)}_{n,k} \left\{\frac{Z-3}{4}[j(j+1)-k(k+1)-2] + 3\,\frac{[j(j+1)-k(k+1)-2]^2-[(j+\frac{3}{2})^2-(k+\frac{1}{2})^2][(k+\frac{1}{2})^2-(j-\frac{1}{2})^2]}{16\,k(k+1)} - \frac{1}{4}\right\}. \tag{30}$$

Da die Feinstruktur nur für den Term $2p$ hinreichend bekannt ist, setzen wir ein $k = 1$, $j = 2, 1, 0$, und erhalten

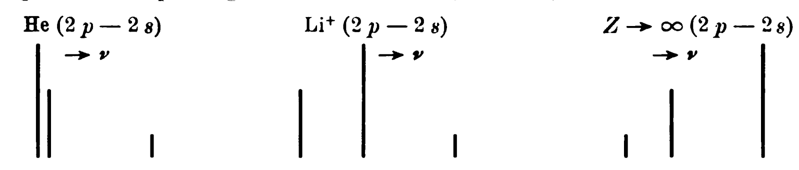
$$\varDelta H_{2p} = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{e^2}{2\,m^2 c^2}\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)}_{2p} \left\{(Z-3)\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -1\right) + \left(\frac{3}{8}, -\frac{3}{8}, \frac{3}{2}\right) - \frac{1}{4}\right\}. \tag{31}$$

Als Spezialfall ergibt sich für

$$Z = 2;\quad \varDelta H_{2p} = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{e^2}{2\,m^2 c^2}\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)}_{2p}\left(-\frac{3}{8}, -\frac{1}{8}, \frac{9}{4}\right),$$

$$Z = 3;\quad \varDelta H_{2p} = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{e^2}{2\,m^2 c^2}\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)}_{2p}\left(\frac{1}{8}, -\frac{5}{8}. \frac{5}{4}\right).$$

Aus (31) schließt man zunächst: Für große Werte von Z gilt das „Kosinusgesetz", wie es erwartet werden muß. Für kleine Werte von Z jedoch überwiegen die anderen Glieder. Wenn wir auf die bekannten Intensitätsverhältnisse $5:3:1$ beim $2p$-Triplett achten, erhalten wir die folgenden Aufspaltungsbilder, etwa für $2p - 2s$[1]):



[1]) Auf die Möglichkeit, das Heliumdublett als verzerrtes Triplett zu deuten, hat schon J. C. Slater, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 732, 1925, hingewiesen. Vgl. insbesondere auch die Intensitätsmessungen von L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **26**, 57, 1924 und D. Burger, ebenda **38**, 437, 1926.

Wenn man zunächst von den absoluten Werten absieht, gibt die Figur links wohl die empirische Feinstruktur beim He vollständig wieder. Die beiden starken Linien links schmelzen bei der Messung zu einer zusammen und geben mit der Komponente rechts das Orthoheliumdublett mit der bekannten Intensitätsanomalie. Auch die zweite Figur steht mit der empirischen Feinstruktur der Li^+-Linie 5485 nach Schüler (l. c.) in befriedigender Übereinstimmung, wenn man zum Vergleich das allgemeine Verhalten des empirischen Aufspaltungsbildes heranzieht. Von Schüler werden jedoch noch eine Reihe weiterer Komponenten dieser Linie angegeben. Es mag dies damit in Verbindung gebracht werden, daß MacLennan und Ainslie[1]) auch bei der roten Lithiumlinie des Bogenspektrums eine kompliziertere Feinstruktur als bei gewöhnlichen Dublettlinien beobachtet haben. Ob diese besonderen Feinstrukturen, wie MacLennan annimmt, als Isotopeneffekte gedeutet werden können, scheint wohl zweifelhaft. Man wird eher, wie Schüler, an eine wirkliche Kernstruktur denken. In der Tat würde ein magnetisches Moment des Kernes von derselben Größenordnung, wie das Moment des Elektrons einen Effekt der entsprechenden Größenordnung ergeben. Jedenfalls aber wird man annehmen dürfen, daß das unserer Theorie zugrunde gelegte Modell keine solche besondere Feinstruktur zeigen würde.

Die Berechnung der absoluten Größe der oben angegebenen Feinstruktur hängt von der Bestimmung des Wertes $\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)}_{2p}$ ab. Obwohl der $2p$-Term selbst wenig von dem entsprechenden Wasserstoffterm abweicht, kann sich diese Abweichung bei einem Mittelwert von $1/r$ in der dritten Potenz schon sehr stark bemerkbar machen, denn für $k = 0$ wird $\overline{\frac{1}{r^3}} = \infty$. Der für wasserstoffähnliche Atome gültige Wert von $\overline{\frac{1}{r^3}}$ ist also sicher eine sehr schlechte Annäherung. Andererseits ist eine genaue Berechnung von $\overline{\frac{1}{r^3}}$ recht kompliziert. Zur vorläufigen Abschätzung setzen wir daher doch die dem wasserstoffähnlichen Atom entsprechenden Werte ein — wir erwarten dann, daß die so gewonnenen theoretischen Werte erheblich zu klein werden — und vergleichen den Abstand der äußersten Komponenten mit dem gemessenen Werte:

[1]) T. C. MacLennan und D. S. Ainslie, Proc. Roy. Soc. London **101**, 342, 1922.

Für wasserstoffähnliche Spektra ist

$$\left(\frac{1}{r^3}\right)_{2p} = Rh \, . \, \alpha^2 \frac{Z^3}{24} \quad (\alpha = \text{Sommerfelds Feinstrukturkonstante}). \qquad (32)$$

Der Abstand zwischen den äußersten Komponenten des Feinstrukturbildes wird also für

$$\text{He:} \; Rh \, . \, \alpha^2 \frac{(Z-1)^3}{24} \cdot \frac{21}{8} = 0{,}62 \, \text{cm}^{-1}; \;\; \text{beob. } 1{,}07 \, \text{cm}^{-1},$$

$$\text{Li}^+\text{:} \; Rh \, . \, \alpha^2 \frac{(Z-1)^3}{24} \cdot \frac{15}{8} = 3{,}65 \, \text{cm}^{-1}; \;\; \text{beob. } 4{,}4 \, \text{cm}^{-1}.$$

Ein Teil der Diskrepanz mag auch auf die Vernachlässigung des Resonanzgliedes bei der Mittelung von (24) zurückzuführen sein.

Durch die hier durchgeführten Rechnungen sollte gezeigt werden, daß die Quantenmechanik auch für Atome mit zwei Elektronen eine qualitative Beschreibung des Spektrums bis in die feineren Einzelheiten ermöglicht, und daß sie das Verhalten der Terme als Funktion der Quantenzahlen näherungsweise zu bestimmen gestattet. Diese Betrachtungen bedürfen nach zwei Richtungen hin noch sehr dringend einer Ergänzung. Für die Auswahl des einen Termsystems, das keine Zustände mit äquivalenten Bahnen der Elektronen enthält, fehlt bis jetzt eine klare Begründung. Man kann hoffen, daß man beim Versuch zur Beseitigung dieses Mangels auf tieferliegende Zusammenhänge stoßen wird. Die andere Lücke der hier durchgeführten Überlegungen besteht in dem Mangel an Genauigkeit. Man wird verlangen müssen, daß die theoretischen Termwerte so genau berechnet werden, daß die Übereinstimmung dieser Termwerte mit den experimentellen bis in die letzten Dezimalen geprüft werden kann. Die Methoden der quantenmechanischen Störungstheorie müssen also nach und nach verfeinert werden, bis man zu Verfahren kommt, die, wie die Verfahren der Astronomie, ohne allzu große Rechenarbeit eine wirklich quantitative Bestimmung der gesuchten Konstanten ermöglichen.

Kopenhagen, Institut for teoretisk Fysik, Juli 1926.

Zur Termdarstellung der Al H-Banden.

Von **H. Ludloff** in Münster i. W.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. September 1926.)

Obwohl die Kombinationsbeziehungen nicht erlauben, die Terme der Al H-Banden vollständig zu isolieren, gelingt es mit Hilfe der Bandentheorie, bestimmte Aussagen zu machen: Die drei Endterme $f_i(m)$ unterscheiden sich nur in einer in m^* linearen Funktion. Die Halbzahligkeit der Laufzahl wird nachgewiesen. b und β werden berechnet.

Diese Mitteilung enthält eine Voruntersuchung für die nachfolgende Arbeit, die sich mit den Stabilitätsverhältnissen im Molekül beschäftigt. Im folgenden werden die Terme des Al H-Moleküls, dessen Spektrum starke Anzeichen von Labilität aufweist, so weit als möglich isoliert und die Darstellbarkeit der Terme nach der üblichen theoretischen Formel untersucht.

Hulthén[1]) hat in seiner Arbeit über die Al H-Banden vier nach Rot abschattierte Teilbanden gemessen, deren jede aus einem einfachen P-, Q- und R-Zweig besteht; wie Hulthén durch eine Prüfung der Kombinationsbeziehungen zeigt, reicht zur Darstellung der drei Zweige ein gemeinsamer Anfangs- und gemeinsamer Endterm nicht aus. Infolge der auftretenden Kombinationseffekte werden wir veranlaßt, zunächst drei verschiedene Terme anzusetzen, so daß wir folgendes Schema haben:

$$\left.\begin{aligned} P &= F_1(m-1) - f_1(m), \\ Q(m) &= F_2(m) - f_2(m), \\ R &= F_3(m+1) - f_3(m). \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Eine vollständige Termisolation ist, wie man sieht, nicht möglich; trotzdem läßt sich eine Reihe bestimmter Aussagen über die Terme machen

Zu diesem Zwecke bilden wir:

$$\left.\begin{aligned} &[Q(m) - P(m)] - [R(m-1) - Q(m-1)] \\ &= [F_2(m) - F_1(m-1) - F_3(m) + F_2(m-1)] \\ &- [f_2(m) - f_1(m) - f_3(m-1) + f_2(m-1)] = D(m) \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

[1]) G. Eriksson und E. Hulthén, ZS. f. Phys. **34**, 775, 1925.

Tabelle 1.

m	$D(m)$	m	$D(m)$	m	$D(m)$
3	+ 0,2	11	+ 1,8	19	+ 4,1
4	0,3	12	2,2	20	5,6
5	0,5	13	1,8	21	5,5
6	0,9	14	2,1	22	5,8
7	0,5	15	2,8	23	6,4
8	0,4	16	3,5	24	7,8
9	— 0,1	17	3,9		
10	+ 0,9	18	3,9		

Die aus den gemessenen Linien berechneten Werte von $D(m)$ sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Die Interpolationskurve hat, wenn man von kleinen m-Werten absieht, das Aussehen einer Geraden [1]), die Funktion $D(m)$ ist linear in m^* [2]). Funktion $D(m)$ ist aber, wie man sieht, die Summe von Differenzen zweier zu gleichem m gehöriger Anfangs- oder Endterme. Da die Summe dieser Differenzen $F_i(m) - F_k(m)$ [bzw. $f_i(m) - f_k(m)$] eine in m^* lineare Funktion ist, dürfen wir annehmen, daß auch jede einzelne dieser Differenzen linear in m^* ist; denn es ist sehr unwahrscheinlich, daß die einzelnen Differenzen sich in den Gliedern zweiter und vierter Ordnung in m^* unterscheiden, daß sich aber bei der obigen Summe $D(m)$ von 2×2 dieser Differenzen die Glieder zweiter und vierter Ordnung gerade genau fortheben [3]). Wir schließen also aus Fig. 1:

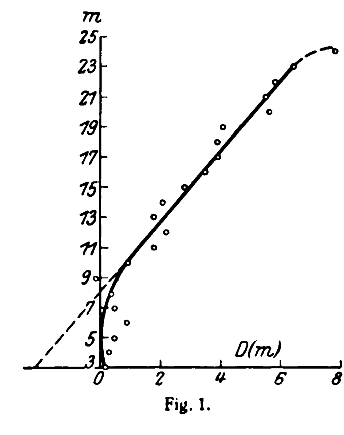


Fig. 1.

$$F_i(m) - F_k(m)$$

---

1) Der Funktionswert für $m = 24$ liegt außerhalb der Geraden, da sich hier die starke Rotverschiebung der letzten Linien bemerkbar macht, die bei den einzelnen Endtermen verschieden stark ist.

2) m^* bedeutet: $m - E$ (bzw.: $m - \varepsilon$), wo E (bzw. ε) der Elektronenimpuls parallel zur Figurenachse ist.

3) In diesem Falle müßte sein:

$$B_3 - B_2 = B_1 - B_2 \quad \text{und} \quad b_3 - b_2 = b_1 - b_2,$$

wo B (bzw. b) die Koeffizienten der in m^* quadratischen Glieder sind. Bei der aus Fig. 1 und 2 ersichtlichen numerischen Eindeutigkeit des Resultats schließen wir diese Möglichkeit als unwahrscheinlichen Zufall aus.

und $$f_i(m) - f_k(m)$$
sind linear in m^*, wenn man von kleinen m-Werten absieht [1]).

Wir müssen also schreiben:

$$\left.\begin{aligned} F_i(m) &= \Delta_i \cdot m^* + B \cdot m^{*2} + \boldsymbol{B} \cdot m^{*4} + \cdots \\ \text{und} \quad f_i(m) &= \delta_i \cdot m^* + b \cdot m^{*2} + \beta \cdot m^{*4} + \cdots \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Wenn die Terme F_i (bzw. f_i) sich durch lineare Funktionen unterscheiden, dürfen die $\Delta F_i = F_i(m+1) - F_i(m-1)$ (bzw. Δf_i) untereinander nur um eine Konstante differieren. Wenn diese Behauptungen auch

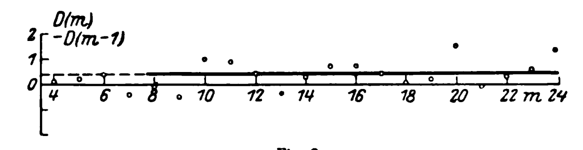


Fig. 2.

zwangsläufig auseinander folgen, so wollen wir, da wir unsere Schlüsse ja aus Zahlenwerten ziehen, die notwendig mit Meßfehlern versehen sind, zur Kontrolle die letztere Behauptung direkt prüfen und bilden:

$$\left.\begin{aligned} D(m) - D(m-1) &= [-(F_2(m+1) - F_2(m-1)) \\ &+ (F_1(m) - F_1(m-1)) + (F_3(m+1) - F_3(m))] \\ &- [-(f_2(m+1) - f_2(m-1)) + (f_1(m+1) - f_1(m)) \\ &+ (f_3(m) - f_3(m-1))] \\ &= [-\Delta^2 F_2(m) + \Delta^1 F_1(m) + \Delta^1 F_3(m+1)] \\ &- [-\Delta^2 f_2(m) + \Delta^1 f_1(m+1) + \Delta^1 f_3(m)]. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Tabelle 2 zeigt die Zahlenwerte, Fig. 2 die graphische Darstellung dieser Funktion. Da als Interpolationskurve nur eine Gerade in Betracht kommt, scheint uns die Parallele zur Abszissenachse im Abstand 0,4 den Meßwerten am besten zu entsprechen, wenn man wieder von kleinen m-Werten absieht. Das Resultat ist also das Gewünschte:

$$\Delta F_i(m) = \Delta F_k(m) + C_{ik},$$
$$\Delta f_i(m) = \Delta f_k(m) + c_{ik}.$$

[1]) Die Abweichung von einer Geraden bei kleinen m-Werten ist zu erklären durch das Auftreten eines Elektronenimpulses senkrecht zur Figurenachse (σ), der sich in den einzelnen Termen in verschiedener Weise geltend macht, und zwar nur bei kleinen m-Werten, wie es z. B. durch das Auftreten eines $\sqrt{m^2 - \sigma^2}$-Ausdruck verständlich ist. Da es mir nicht gelungen ist, mit Hilfe eines $\sqrt{m^2 - \sigma^2}$-Ausdrucks numerische Angaben über σ zu machen, die die Terme genau darstellen, soll im folgenden die Darstellung der Terme nur für nicht zu kleine m gegeben werden.

Tabelle 2.

m	$D(m) - D(m-1)$	m	$D(m) - D(m-1)$	m	$D(m) - D(m-1)$
4	+ 0,1	11	+ 0,9	18	+ 0,0
5	0,2	12	0,4	19	0,2
6	0,4	13	— 0,4	20	1,5
7	— 0,4	14	+ 0,3	21	— 0,1
8	— 0,1	15	0,7	22	+ 0,3
9	— 0,5	16	0,7	23	0,6
10	+ 1,0	17	0,4	24	1,4

Für das Folgende wollen wir jetzt mit Hulthén annehmen, daß $F_1 = F_2 = F_3 = F$ ist. Hierfür spricht die Feststellung, daß alle drei gemessenen Banden mit $P(3)$, $Q(2)$, $R(1)$, also mit $F(2)$ anfangen sowie daß die Verbreiterungen der letzten Linien und ihre Rotverschiebungen in allen drei Banden mit $P(m+1)$, $Q(m)$, $R(m-1)$, also mit $F(m)$ beginnen; das gemeinsame Ausfallen von $F(1)$ und die gemeinsamen Störungen von $F(m)$ scheinen auf gemeinsamen Anfangsterm hinzuweisen [1]).

Mit dieser Vereinfachung ergibt Gleichung (2):

$$[Q(m) - P(m)] - [R(m-1) - Q(m-1)]$$
$$= (\delta_2 - \delta_3) + (\delta_1 + \delta_3 - 2\,\delta_2)\,m^* = 0{,}4\,.\,m^*.$$

Ferner bedeutet Gleichung (4) jetzt einfach:

$$\varDelta^2 f_2(m) - \varDelta^1 f_1(m+1) - \varDelta^1 f_3(m) = C_1$$

oder

$$\varDelta^2 f_2(m) - \varDelta^2 f_1(m) = C_2.$$

Um zu Aussagen über b und ε zu gelangen, betrachten wir jetzt:

$$P(m+1) - R(m-1) = f_1(m+1) - f_3(m-1)$$
$$= [f_1(m+1) - f_1(m-1)] + [f_1(m-1) - f_3(m-1)]$$
$$= \varDelta^2 f_1(m) + (\delta_1 - \delta_3)(m^* - 1),$$

und unter Benutzung der obigen Termdarstellung:

$$= (4\,b + 8\,\beta + \delta_1 - \delta_3)\,m^* + 8\,\beta\,.\,m^{*3} + (\delta_1 + \delta_3). \qquad (5)$$

Der Verlauf dieser Funktion ist in Tabelle 3 berechnet und in Fig. 3 graphisch dargestellt.

[1]) Das Weitere würde jedoch auch ohne diese Vereinfachung in ähnlicher Weise gelten.

Tabelle 3.

m	$R(m-1) - P(m+1)$	m	$R(m-1) - P(m+1)$	m	$R(m-1) - P(m+1)$
2	37,9	10	237,0	18	425,7
3	62,9	11	261,3	19	448,0
4	88,1	12	285,5	20	471,3
5	113,0	13	309,1	21	492,3
6	138,2	14	332,9	22	513,5
7	163,3	15	356,6	23	533,6
8	188,0	16	380,2		
9	212,0	17	403,5		

Indem wir die Differenz zweier aufeinanderfolgender Funktionswerte (5) bilden, erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} &[P(m+1) - P(m)] - [R(m-1) - R(m-2)] \\ &= (4b + 8\beta + \delta_1 - \delta_3) + 8\beta(3m^{*2} - 3m^* + 1) \\ &\sim (4b + \delta_1 - \delta_3) + 8\beta(3m^{*2} - 3m^*). \end{aligned}\right\} \quad (5a)$$

Diese Darstellung der Funktion gilt zwar eigentlich nur für nicht zu kleine m-Werte, wo die Wirkung von σ nicht beachtet zu werden braucht;

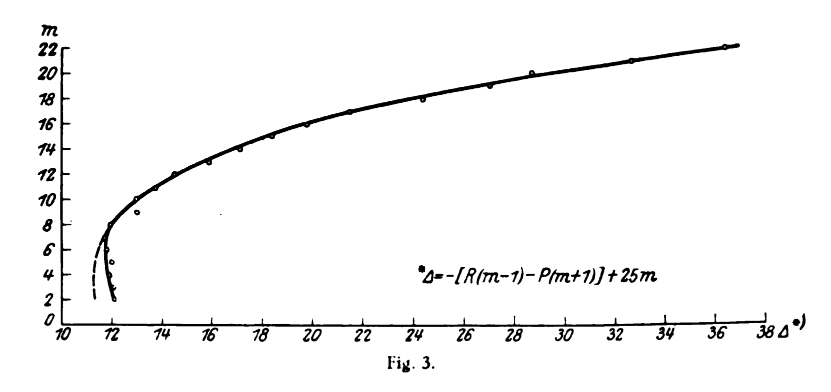


Fig. 3.

es wird aber später gezeigt werden, daß die Berücksichtigung von σ auf die folgende Rechnung ohne Einfluß ist, und das Resultat dasselbe bleibt, wenn die obige Termdarstellung auch für kleine m-Werte als gültig angesehen wird.

Für $m = 2$, 3 oder 4 ist der obige Ausdruck (5a) ungefähr gleich $(4b + \delta_1 - \delta_3)$. Nach Tabelle 3 ist dann für $m = 3$

$$4b + \delta_1 - \delta_3 = 25{,}0$$

für $m = 4$

$$= 25{,}2.$$

Um ε zu bestimmen, gehen wir mit diesem Werte in die Funktion (5) ein und erhalten:

$$P(m+1) - R(m-1) \sim (4b + \delta_1 - \delta_3)(m - \varepsilon) + 8\beta(m-\varepsilon)^3 + (\delta_1 + \delta_3).$$

für kleine m^*

$$\sim (4b + \delta_1 - \delta_3)(m - \varepsilon) + (\delta_1 + \delta_3),$$

für

$$\left.\begin{aligned} m &= 2 \quad \sim (\delta_1 + \delta_3) + 25{,}2\,(2 - \varepsilon) = 37{,}9, \\ m &= 3 \quad \sim (\delta_1 + \delta_3) + 25{,}2\,(3 - \varepsilon) = 62{,}9, \\ m &= 4 \quad \sim (\delta_1 + \delta_3) + 25{,}2\,(4 - \varepsilon) = 88{,}1. \end{aligned}\right\} \quad (5\,\text{b})$$

Diese 3 Gleichungen (5b) sind nunmehr gleichbedeutend mit einer Gleichung zur Bestimmung der zwei Unbekannten ε und $(\delta_1 + \delta_3)$. $\delta_1 + \delta_3$ wird vorläufig vernachlässigt; dann folgt aus den Gleichungen (5b) für:

$$m = 2: \qquad 2 - \varepsilon = \frac{37{,}9}{25{,}2} = 1{,}503,$$

$$m = 3: \qquad 3 - \varepsilon = \frac{62{,}9}{25{,}2} = 2{,}493,$$

$$m = 4: \qquad 4 - \varepsilon = \frac{88{,}1}{25{,}2} = 3{,}500;$$

hieraus ergibt sich, daß $\varepsilon = 0{,}5$ ist. Ferner sehen wir, daß $(\delta_1 + \delta_3)$ sehr klein gegen $4b$, und die Vernachlässigung dieser Größe daher berechtigt ist; diese Kleinheit von $(\delta_1 + \delta_3)$ steht im Einklang mit den Forderungen der Theorie und mit allen bisherigen Erfahrungen.

In derselben Weise wie b aus $P(m+1) - R(m-1)$ kann auch B aus $R(m) - P(m)$ berechnet werden.

Denn es ist:

$$\left.\begin{aligned} R(m) - P(m) &= [F(m+1) - F(m-1)] - [f_3(m) - f_1(m)], \\ &= \Delta^2 F(m) - (\delta_3 - \delta_1)\, m^*, \\ &= [4B + 8\mathfrak{B} - (\delta_3 - \delta_1)]\, m^* + 8\mathfrak{B} \cdot m^{*3}, \\ &\sim [4B + \delta_1 - \delta_3]\, m^* + 8\mathfrak{B} \cdot m^{*3}. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

und

$$[R(m) - P(m)] - [R(m-1) - P(m-1)] \sim [4B + \delta_1 - \delta_3] + 8\mathfrak{B}(3m^{*2} - 3m^*).$$

Wenn wir wieder wie oben diese Formel für den folgenden Zweck auch für kleine m^* benutzen, können wir schreiben:

Für kleine m^*:

$$[R(m) - P(m)] - [R(m-1) - P(m-1)] \sim [4B + \delta_1 - \delta_3]$$

Tabelle 4.

m	$R(m) - P(m)$	m	$R(m) - P(m)$	m	$R(m) - P(m)$
3	60,1	10	224,9	17	373,0
4	84,2	11	247,1	18	391,8
5	108,1	12	268,7	19	410,9
6	131,3	13	290,6	20	427,0
7	155,2	14	312,3	21	442,5
8	178,1	15	333,4	22	456,5
9	201,9	16	353,9	23	468,4

und wie aus Tabelle 4 zu entnehmen ist, für:

$$m = 3: \qquad 4B + \delta_1 - \delta_3 = 24{,}1,$$

$$m = 4: \qquad 4B + \delta_1 - \delta_3 = 23{,}9.$$

Zur Berechnung von E gehen wir wieder mit diesem Zahlenwert in $R(m) - P(m)$ ein und erhalten:

$$R(m) - P(m) \sim [4B + \delta_1 - \delta_3](m - E)$$

für

$$m = 3 = 24(3 - E) = 60{,}1,$$

$$m = 4 = 24(4 - E) = 84{,}2,$$

$$m = 5 = 24(5 - E) = 108{,}1.$$

Hieraus ergibt sich offenbar $E = \frac{1}{2}$.

Die Größe der δ_i läßt sich nicht in exakter Weise bestimmen. Der Weg, der mit Hilfe der Theorie zur Bestimmung der δ_i führen kann, ob-

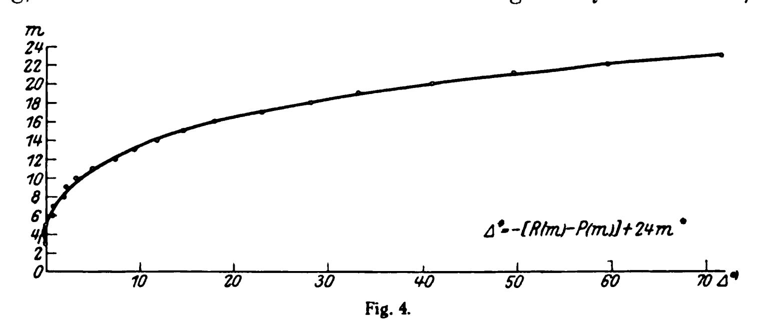


Fig. 4.

wohl die Terme nicht gänzlich isolierbar sind, ist folgender: Man möchte z. B. aus den Gleichungen (5b) mit $\varepsilon = \frac{1}{2}$ zunächst schließen, daß $(\delta_1 + \delta_3)$ eine außerordentlich kleine Größe, vielleicht Null ist; indessen muß jetzt in Betracht gezogen werden, daß die theoretische Termdarstellung, die den gemessenen Werten untergelegt wurde, den Elektronenimpuls σ nicht berücksichtigt, der sich bei kleinen m bemerkbar macht. In Fig. 3 ist eine gestrichelte Kurve gezeichnet, die den Verlauf

einer Funktion angibt, deren b- und β-Werte aus den gemessenen Funktionswerten zwischen $m = 7 \ldots$ bis 20 berechnet wurden; diese Funktion ist für kleine m-Werte ohne Berücksichtigung von σ nach der obigen theoretischen Formel extrapoliert. Wie man sieht, zeigt sich eine Abweichung von der gemessenen Kurve, die bei $m = 2$ ungefähr gleich 1 ist. Diese Abweichung hat auf die Berechnung von $4b + \delta_1 - \delta_3$ und ε keinen Einfluß, da für $m = 2, 3, 4$ die Funktionswerte der Fig. 3 alle ungefähr gleichmäßig um etwa 1 vergrößert werden, die Differenzen der Funktionswerte $P(m+1) - R(m-1)$ und somit $4b + \delta_1 - \delta_3$ also die gleichen bleiben; der Wert von $\delta_1 + \delta_3$ hingegen, der aus der theoretischen Formel (5) berechnet wird, würde sich durch diese Korrektion der Meßwerte von 0 auf etwa 1 abändern; je nachdem liegt der Wert von $4b$ zwischen 24 und 25.

In derselben Weise wie $\delta_1 + \delta_3$ aus der Funktion (5), ließe sich $2\delta_2$ aus $[Q(m-1) - P(m) + R(m) - Q(m+1)]$, $(\delta_3 - \delta_2)$ aus $R(m) - Q(m)$ und $(\delta_2 - \delta_1)$ aus $Q(m) - P(m)$ bestimmen. Indessen kann man auch hier wegen der geringen Genauigkeit der Extrapolation nicht mehr aussagen, als daß die δ_i kleine Größen sind, die alle unter 1 liegen.

Wegen der Unsicherheit der Extrapolation ist auch ein Versuch zur numerischen Bestimmung von σ unterblieben.

Wir kommen nun zur Berechnung von $\boldsymbol{B}$ und β, die uns in einwandfreier Weise gelingen wird. Die Berechnung wurde durchgeführt unter Zugrundelegung der oben angegebenen theoretischen Formel und unter alleiniger Benutzung der Funktionswerte von $m = 8 \ldots$ bis $m = 20$ an den Funktionen:

$$R(m) - P(m) : B - (\delta_3 - \delta_1) \sim 6{,}0 \quad \boldsymbol{B} \sim 7{,}1 \,.\, 10^{-4}$$
$$R(m) - Q(m) : B - (\delta_3 - \delta_2) \sim 6{,}0 \quad \boldsymbol{B} \sim 6{,}5 \,.\, 10^{-4}$$
$$Q(m) - P(m) : B - (\delta_2 - \delta_1) \sim 6{,}0 \quad \boldsymbol{B} \sim 7{,}1 \,.\, 10^{-4}$$

und

$$Q(m) - P(m+1) : b + \delta_2 - \delta_1 \sim 5{,}9 \qquad \beta \sim 3{,}42 \,.\, 10^{-4}$$
$$R(m-1) - P(m+1) : b + \delta_3 - \delta_1 \sim 6{,}3 \qquad \beta \sim 3{,}38 \,.\, 10^{-4}$$
$$R(m) - R(m+1) + Q(m+2) - P(m+2) : b + \delta_2 - \delta_1 \sim 5{,}9 \qquad \beta \sim 3{,}46 \,.\, 10^{-4}$$

Mit diesen $\boldsymbol{B}$- und β-Werten werden die Kurven zwischen $m = 7$ und $m = 20$ gut dargestellt; für kleine m ergibt sich infolge Zugrundelegung der σ-losen theoretischen Formel eine Abweichung von den Meßwerten, die gegen geringe Änderung von B oder b empfindlich ist (vgl.

hierzu Fig. 3 und 4). Die 3 $\boldsymbol{B}$- bzw. β-Werte stimmen untereinander gut überein und genügen auch der von der Theorie geforderten Relation:

$$\boldsymbol{B} = \frac{4\,B_0^3}{\nu_{0a}^2}; \quad \beta = \frac{4\,b_0^3}{\nu_{0e}^2}.$$

Denn es ist[1])

$$\nu_{0a} - x_a = 24\,564 - 23\,483 = 1081,$$
$$\nu_{0e} - x_e = 24\,564 - 22\,939 = 1625,$$

also

$$\nu_{0a}^2 \sim 1\,168\,561,$$
$$\nu_{0e}^2 \sim 2\,670\,625,$$

und

$$\frac{4\,B_0^3}{\nu_{0a}^2} \sim 7{,}3\,.\,10^{-4}$$
$$\frac{4\,b_0^3}{\nu_{0e}^2} \sim 3{,}3\,.\,10^{-4}.$$

Zum Schluß sei auf eine Analogie zwischen den Endtermen des AlH und den Anfangstermen des HgH hingewiesen. Bei AlH wie bei HgH sind mehrere Terme vorhanden, die jedoch in beiden Fällen gleiches b und β, dagegen verschiedene δ_i zeigen; ebenso ist in den oben erwähnten AlH- wie in den HgH-Termen ε durchweg $= \frac{1}{2}$.

Bei HgH sind 2 Terme vorhanden, die sich dadurch unterscheiden daß ε und δ in den einzelnen Termen denselben Betrag, aber verschiedene Vorzeichen besitzen. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Anzahl der AlH-Terme sich auch von 3 auf 2 reduzieren läßt, so daß wie bei HgH $\delta_1 = \delta_3 = -\delta_2$ und $f_2(m - \frac{1}{2})$ in Wirklichkeit $f_2(m - 1 + \frac{1}{2})$[2]) ist.

[1]) Vgl. Hulthén, ZS. f. Phys. **34**, 781, 1925.
[2]) Vgl. A. Kratzer, Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923.

Molekülbindung und Bandenspektren.

Von H. Ludloff in Münster i. W.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 26. August 1926.)

Die Bindung der Atome im Molekülverband wird aus den Rotations- und Schwingungsspektren zweiatomiger Moleküle studiert; insbesondere wird die Bindung des Moleküls kurz vor dem Zerfall durch die eigene Rotation oder durch die Kernschwingungen betrachtet; zwei Kriterien werden aufgestellt, mit deren Hilfe man angeben kann, in welchem Rotationszustand oder (in einigen Fällen) in welchem Schwingungszustand der Zerfall des Moleküls und somit das Abbrechen des Bandenspektrums nach der Theorie zu erwarten ist; der Vergleich mit der Erfahrung zeigt gute Übereinstimmung.

Moleküle können bekanntlich auf verschiedene Art in ihre Bestandteile zerfallen; durch Stöße sowohl wie durch absorbierte Lichtenergie können ein oder mehrere Elektronen, oder auch neutrale oder ionisierte Atome vom übrigen Molekül getrennt werden. Beachtet man noch, daß die durch Stoß oder Lichtabsorption aufgenommene Energie eine Reihe verschiedener Anregungszustände des Molekülrestes hervorbringen kann, so wird es im allgemeinen schwierig erscheinen, einer gemessenen Dissoziations- oder Ionisationsenergie den richtigen Zerfallszustand des Moleküls zuzuordnen.

Im folgenden soll es sich darum handeln, Zerfallsvorgänge zweiatomiger Moleküle zu studieren, soweit sie aus dem Spektrum ablesbar sind, d. h. solche Zerfallsvorgänge, bei denen das Molekül die absorbierte Lichtenergie dazu verwendet, in immer steigendem Maße Rotationen oder Schwingungen zu erzeugen, um schließlich in die im Molekülverband gegeneinander schwingenden oder umeinander rotierenden Teile, Atome oder Ionen, zu dissoziieren.

Es wird zweckmäßig sein, die Lageänderungen der einzelnen Teile im Molekülverband aufzufassen als Bewegungen der Atomkerne im elektrischen Kraftfeld der sie umlagernden Elektronen. Hierbei bemerken wir sogleich, daß das Kraftfeld, welches die Atomkerne bei den Schwingungen zusammanhält, verschieden ist von dem Felde, dessen Kräfte im Falle der Rotation die Zentrifugalkräfte kompensieren. — Man kann die Entstehung der beiden Felder auf folgende Weise charakterisieren:

Bei den Schwingungen verändern die aus der Gleichgewichtslage gebrachten Kerne die Elektronenkonfiguration, die veränderte Elektronenkonfiguration verschiebt wieder die Gleichgewichtslage der Kerne und so abwechselnd fort. — In ähnlicher Weise verlagern sich bei den Rotationen die Kerne aus ihrer Gleichgewichtslage durch die auf sie wirkende

Zentrifugalkraft und verändern wieder durch ihre Verlagerung die Elektronenkonfiguration usf.

Als Unterschied kommt aber im Rotationsfalle noch eine weitere Wirkung hinzu: die Zentrifugalkraft wirkt noch direkt auf die Elektronenkonfiguration, so daß das elektrische Feld der Elektronen, auch wenn man von der Verlagerung der Kerne absieht, direkt deformiert wird und der Molekülverband sich hier lockerer gestaltet. Dieser Unterschied der beiden Felder macht sich darin bemerkbar, daß der Kernabstand sich durch Rotationen nur bis etwa 5 Proz., durch Oszillationen bis zu etwa 70 Proz. seines Wertes in der Gleichgewichtslage ändern kann, bevor die Atome oder Ionen dissoziieren.

Wir betrachten zunächst den Fall eines rotierenden, aber nicht schwingenden zweiatomigen Moleküls. Wie schon auseinandergesetzt, werden die Atomkerne für jeden vorgegebenen Rotationszustand unter der Wirkung der eigenen Zentrifugalkraft und der durch Zentrifugalkraft deformierten Elektronenkonfiguration eine neue Gleichgewichtslage einnehmen; der Gleichgewichtsabstand der Atome sowie das Kraftfeld, in dem sich das Gleichgewicht einstellt, sind Funktionen der Rotationsgeschwindigkeit ω. Sobald das Molekül sich in einem stationären Zustand befindet, müssen die auf die beiden Kerne wirkenden Anziehungskräfte mit den beiden Zentrifugalkräften im Gleichgewicht sein. Da nun jeder Rotationsgeschwindigkeit eine bestimmte Zentrifugalkraft und ein bestimmter Kernabstand entspricht, ist auch jedem Kernabstand eindeutig eine bestimmte Anziehungskraft zugeordnet. Denken wir uns so für ein rotierendes zweiatomiges Molekül die Anziehungskraft der Kerne aufgetragen als Funktion des Kernabstandes, so erhalten wir eine Kurve, die für kleine Abstände positiv ∞ wird, im Gleichgewichtsabstand den Nullpunkt passiert, mit zunehmendem Abstand zunächst stärker negativ wird, an einer bestimmten Stelle ein negatives Minimum erreicht, um für $r = \infty$ wiederum 0 zu werden (vgl. Born und Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925). Dieser qualitative Funktionsverlauf ergibt sich als Ausdruck des Coulombschen Feldes.

Es ergibt sich nun die Aufgabe, den Funktionsverlauf der Kraft im Einzelfall quantitativ anzugeben, soweit er aus dem Spektrum zu konstruieren ist; insbesondere ist festzustellen, für welche Kernabstände das Molekül aufhört stabil zu sein und die beiden Atome oder Ionen auseinandergerissen werden. Im folgenden wird sich nun zeigen, daß schon die einfachste Vorstellung, das Hantelmodell, dazu ausreicht, um das Abbrechen des Spektrums als Labilitätserscheinung theoretisch zu verstehen.

Obwohl nämlich der Punkt, an dem die aus dem Spektrum konstruierte Kraftkurve abbricht und der also der letzten gemessenen Linie entspricht, auf der Kraftkurve kein allgemein ausgezeichneter Punkt ist, spielt er doch in einem anderen funktionalen Zusammenhang eine besondere Rolle. Das sieht man leicht auf folgende Weise ein:

Es ist
$$\frac{\Delta F(m^*)}{\Delta m^*} \backsim \frac{d F(m^*)}{d m^*} = \frac{1}{h} \frac{d W(m^*)}{d m^*}.$$

Legen wir für das Folgende die Vorstellung des Moleküls als eines Rotators zugrunde und beachten, daß dann der Impuls $p = \frac{m^* . h}{2\pi}$ gesetzt werden muß, so gilt weiter:
$$\frac{1}{h} \frac{d W(m^*)}{d m^*} = \frac{1}{2\pi} \frac{d W}{d p},$$

und unter Berücksichtigung der kanonischen Gleichungen:
$$\frac{1}{2\pi} \frac{d W}{d p} = \frac{1}{2\pi} \frac{d q}{d t} = \frac{\omega}{2\pi} = \nu(m^*),$$

wo q die Lagekoordinate, t die Zeit, ω die Winkelgeschwindigkeit und ν die Frequenz ist.

Wenn nun die aus dem Spektrum zu entnehmende Funktion $\frac{\Delta F}{\Delta m^*} = \nu(m^*)$, als Funktion von m^* aufgetragen, ein Maximum zeigt, so muß an derselben Stelle auch $\nu(r)$ ein Maximum zeigen; denn mit wachsendem Impuls $p = \frac{m^* . h}{2\pi} = M r^2 . \omega$ wird im allgemeinen ω, jedenfalls aber r zunehmen. Die Aussage, $\nu(r)$ hat ein Maximum, besagt nun, daß es vorkommen kann, daß bei Vermehrung des Impulses um ein Rotationsquantum mit wachsendem r die Rotationsgeschwindigkeit des Moleküls abnimmt. Da nun aber der Anlaß für ein Wachsen von r gerade in der zunehmenden Zentrifugalkraft, und also in der zunehmenden Rotation des Moleküls liegt, so sehen wir, daß diese letzteren Molekülzustände nicht mehr als stationäre Zustände aufzufassen sind, die auf demselben Wege wie die bisherigen Zustände erreicht werden können. Das Molekül befindet sich dann in labilen Zuständen und fliegt bei geringen Störungen auseinander.

Drei Beispiele seien hier angeführt, bei denen man einen von Schwingungen freien Rotationsterm angeben kann, der die von der Theorie oben geforderte Eigenschaft besitzt, gerade bis zu der Stelle im Spektrum aufzutreten, wo seine erste Ableitung $\frac{d F}{d m}$ ihr Maximum besitzt.

Tabelle 1.

m	$R_1(m-1)-P_1(m+1)$ $=2\cdot\frac{\Delta f_1}{\Delta m}$	$2\cdot\frac{\Delta^2 f_1}{\Delta m^2}$	m	$R_1(m-1)-P_1(m+1)$ $=2\cdot\frac{\Delta f_1}{\Delta m}$	$2\cdot\frac{\Delta^2 f_1}{\Delta m^2}$
1	—	—	17	342,7	18,7
2	34,4	21,5	18	361,4	18,1
3	55,9	21,6	19	379,5	18,0
4	77,5	21,3	20	397,5	17,2
5	98,8	21,5	21	414,7	17,1
6	120,3	21,1	22	431,8	16,2
7	141,4	21,0	23	448,0	15,7
8	162,4	20,9	24	463,7	14,9
9	183,3	20,6	25	478,6	14,3
10	203,9	20,7	26	492,9	13,1
11	224,6	20,3	27	506,0	12,7
12	244,9	20,1	28	518,7	11,9
13	265,0	19,8	29	530,6	10,4
14	284,8	19,8	30	541,0	—
15	304,6	19,1	31	—	—
16	323,7	19,0			

Als erstes Beispiel wählen wir HgH, dessen Banden von Hulthén (ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925) gemessen sind. Wir untersuchen hier den Endterm, der den Banden $\lambda = 4017, 3728; 3500, 3274$ gemeinsam ist und der der Oszillationsquantenzahl $p = 0$ entspricht; die Molekülzustände sind hier, wie gefordert, Rotationszustände ohne Vorhandensein von Kernschwingungen. Die zu untersuchende Funktion $\frac{\Delta f}{\Delta m^*}$ erhalten wir hier, indem wir $P_1(m+1) - R_1(m-1) = f_1(m+1) - f_1(m-1) = 2 \cdot \frac{\Delta f}{2} = 2 \cdot \frac{\Delta f}{\Delta m^*}$ bilden. Gleichbedeutend mit dem zu untersuchenden Maximum von $\frac{\Delta f}{\Delta m^*}$ ist das Nullwerden von $\frac{\Delta^2 f}{\Delta m^{*2}}$, dessen graphische Darstellung wir aus Maßstabsgründen bevorzugen. Tabelle 1 gibt die Zahlenangaben über den Verlauf von $\frac{\Delta f}{\Delta m^*}$ und $\frac{\Delta^2 f}{\Delta m^{*2}}$. Extrapolieren wir hier die Funktion $\frac{\Delta^2 f}{\Delta m^2}$ auf den Schnitt mit der Abszissenachse (vgl. Fig. 1), so würde der Schnittpunkt bei $m = 33$ erreicht werden, während Hulthén $m = 31$ als letzte Linie angibt. Theoretische Erwartung und Messung differieren hier also um zwei Linien; hierbei ist zu berücksichtigen, daß die letzten Linien immer schwer zu messen sind, da sie zunehmend schwächere Intensität besitzen und auch an Breite zunehmen. Wir dürfen also hier die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment als befriedigend bezeichnen.

Als zweites Beispiel wählen wir Aluminiumhydrid, das ebenfalls aus Messungen von Hulthén (ZS. f. Phys. **34**, 775, 1925) bekannt ist. Wir brauchen $\frac{\Delta F}{\Delta m}$ bzw. $\frac{\Delta^2 F}{\Delta m^2}$, müssen also den Anfangsterm F der Bande $\lambda = 4241$ ($n_a = 0$, $n_e = 0$) isolieren. Wie bereits Hulthén bemerkt, reichen die Kombinationsbeziehungen zur Termisolation nicht aus. In der vorausgehenden Mitteilung ist gezeigt, daß sich die einzelnen Anfangsterme F_1, F_2, F_3 nur in einer in m^* linearen Funktion unterscheiden; die ersten Termdifferenzen $\Delta F_i = F_i(m+1) - F_i(m-1)$, die infolgedessen nur um eine Konstante untereinander differieren, können, wie dort auch gezeigt wird, nur bis auf eine in m^* lineare Funktion isoliert werden. Denn es ist, unter Annahme drei verschiedener Anfangs- und Endterme für R, P und Q, in der üblichen Termbezeichnung:

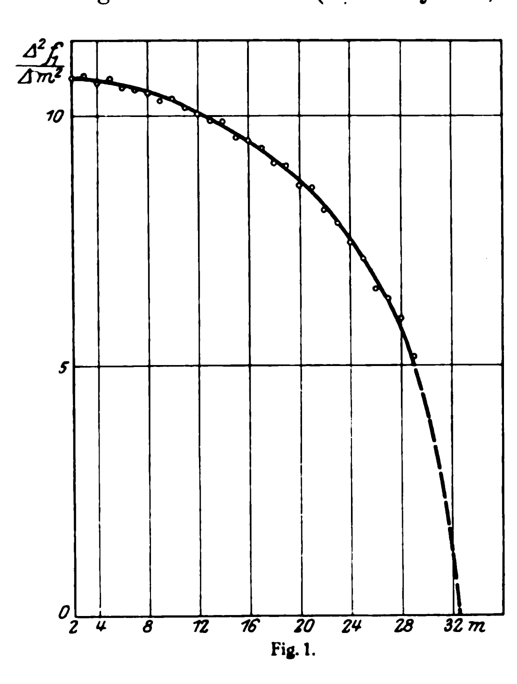


Fig. 1.

$$
\begin{aligned}
R(m) - P(m) &= [F_3(m+1) - F_1(m-1)] - [f_3(m) - f_1(m)] \\
&= [F_3(m+1) - F_3(m-1)] + [F_3(m-1) - F_1(m-1)] \\
&\quad - [f_3(m) - f_1(m)] \\
&= 2 \cdot \frac{\Delta F_3}{\Delta m} + \underbrace{[(\Delta_3 - \Delta_1) - (\delta_3 - \delta_1)]}_{A} m^* + \underbrace{(\Delta_1 - \Delta_3)}_{B}
\end{aligned}
$$

Ebenso sind die zweiten Termdifferenzen daher nur bis auf eine Konstante bestimmbar. Denn es ist:

$$
\begin{aligned}
&[R(m) - P(m)] - [R(m-1) - P(m-1)] \\
&= 2[\Delta F_3(m) - \Delta F_3(m-1)] + A[+1] \\
&= 2 \frac{\Delta^2 F_3}{\Delta m^2} + A.
\end{aligned}
$$

Tabelle 2.

m	$R(m) - P(m) = 2 \cdot \frac{\Delta F}{\Delta m} + A \cdot m^* + B$	$2 \cdot \frac{\Delta^2 F}{\Delta m^2} + A$	m	$R(m) - P(m) = 2 \cdot \frac{\Delta F}{\Delta m} + A \cdot m^* + B$	$2 \cdot \frac{\Delta^2 F}{\Delta m^2} + A$
1	—	—	13	290,6	21,7
2	—	—	14	312,3	21,1
3	60,1	24,1	15	333,4	20,5
4	84,2	23,9	16	353,9	19,1
5	108,1	23,2	17	373,0	18,8
6	131,3	23,9	18	391,8	19,1
7	155,2	22,9	19	410,9	16,1
8	178,1	23,8	20	427,0	15,5
9	201,9	23,0	21	442,5	14,0
10	224,9	22,2	22	456,5	11,9
11	247,1	21,6	23	468,4	[8,7]
12	268,7	21,9	24	—	—

Dieser Sachverhalt reicht jedoch gerade aus, um die obige Theorie zu prüfen. Gefragt ist nach dem Maximum von $\frac{\Delta F_i}{\Delta m}$ oder nach der Nullstelle von $\frac{\Delta^2 F_i}{\Delta m^2}$ d. h. hier nach dem Schnittpunkt der Funktion $\frac{\Delta^2 F_3(m)}{\Delta m^2}$ mit der Nullachse. Gegeben ist uns die eben erwähnte Funktion $\frac{\Delta^2 F_3}{\Delta m^2} + A$, die in Tabelle 2 berechnet und in Fig. 2 graphisch dargestellt ist. Um aus dieser gegebenen Funktion die gesuchte Funktion $\frac{\Delta^2 F}{\Delta m^2}$ herzustellen, müssen wir also die Kurve in Fig. 2 parallel zu sich um A verschieben. Wir ersehen aus der Fig. 2, daß der Tangentenwinkel der gezeichneten Kurve an der Abszissenachse beinahe 90^0 beträgt; daher wird eine Parallelverschiebung der Kurve, jedenfalls wenn man die Größenordnung der Konstanten A in Betracht zieht, den Schnittpunkt mit der Nullinie niemals über $m = 26$ hinüber verschieben können. Den ungefähren

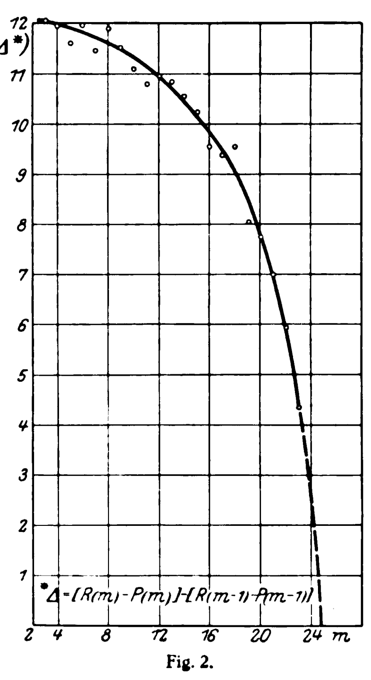


Fig. 2.

Betrag der Konstanten $A = (\varDelta_3 - \varDelta_1) - (\delta_3 - \delta_1)$ kann man aber vermittelst der bekannten Relation $\beta = \frac{4 B_0^3}{\nu_0^2}$ abschätzen. Denn die numerische Berechnung der in der theoretischen Termdarstellung vorkommenden Größen B, β, ν_0 aus dem empirischen Material (vgl. die voraufgehende Mitteilung) liefert $B_0 + \frac{A}{4} = 6{,}0$; $\beta = 7 . 10^{-4}$; $\nu_0 \sim 1080$; setzt man diese Werte oben ein $\left(\text{anstatt des fehlenden } B_0 \text{ nimmt man } B_0 + \frac{A}{4}\right)$, so ist die Gleichung gut erfüllt, woraus hervorgeht, daß $B_0 + \frac{A}{4}$ ungefähr gleich B_0 sein muß. Die Annahme $A = \pm 2{,}0$ würde einen berechneten β-Wert ergeben, der um etwa 20 Proz. von dem aus der empirischen Termdarstellung gewonnenen abweicht, und somit der Erfahrung widersprechen würde; es ergibt sich somit $|A| < 2{,}0$, was mit der Größenordnung aller bisher berechneten Werte A übereinstimmt. Der Schnittpunkt der Funktion $\frac{\varDelta^2 F}{\varDelta m^2}$ mit der Abszissenachse liegt also bei $m = 24$ oder $m = 25$.

Da im vorhergehenden der für $m = 23$ zum Teil extrapolatorisch berechnete Wert $\frac{\varDelta^2 F}{\varDelta m^2} + A$ mitbenutzt wurde, ist zur Kontrolle in Fig. 2a und 2b die Funktion $\frac{\varDelta^2 F}{\varDelta m^2}$ aus $R(m) - Q(m)$ und $P(m) - Q(m)$ dargestellt. Bei dieser Darstellung der Funktion $\frac{\varDelta^2 F}{\varDelta m^2}$ beträgt die oben diskutierte Parallelverschiebung höchstens 1; der Schnittpunkt mit der Nullachse liegt auch hier demnach bei $m = 24$ oder 25. Hulthén hat $m = 24$ als letzte Linie gemessen. Wir können auch diese Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung als gut bezeichnen.

Wollen wir jetzt Linie für Linie die Kraft als Funktion des Kernabstandes verfolgen, so können wir zur Berechnung der Kraftkurve die Überlegung auf folgende Weise vervollständigen: Es gilt für das Molekül als Rotator

$$\frac{\varDelta F}{\varDelta m} \sim \frac{1}{h} \frac{\partial W}{\partial m} = \frac{d F}{d m} \sim \omega(m)$$

und

$$\frac{m^*}{\frac{d \varepsilon}{d m^x}} \sim \frac{p}{\frac{d F}{d m^x}} = \frac{M r^2 . \omega}{\frac{\omega}{2 \pi}} \sim r(m)^2 \sim \varrho(m)^2.$$

Auf diese Weise erhalten wir zu jeder Spektrallinie (gegebenem m) ein zugehöriges $\omega(m)$ und $r(m)$, und wenn wir berücksichtigen, daß in jedem stationären Rotationszustand Zentrifugalkraft und Anziehung der Kerne

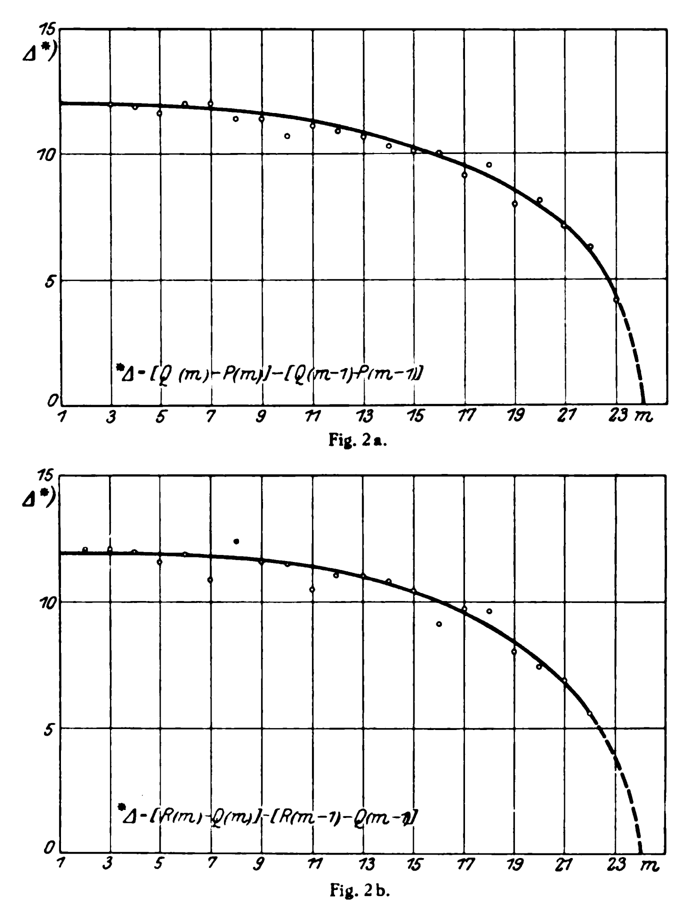


Fig. 2a.

Fig. 2b.

sich das Gleichgewicht halten, auch die zugehörige Kraft $= - M r \cdot \omega^2$. So erhalten wir die Kraft als Funktion des Kernabstandes.

Ohne Kenntnis spezieller numerischer Verhältnisse können wir gleich eine allgemeine Aussage machen: Es ist

$$K = M r \cdot \omega^2 \sim \sqrt{\frac{m}{\frac{\partial W}{\partial m}}} \left(\frac{\partial W}{\partial m}\right)^2$$

$$K \sim \sqrt{m} \left(\frac{\partial W}{\partial m}\right)^{\frac{3}{2}}$$

oder
$$K^2 = \text{Const} \cdot m\left(\frac{\partial W}{\partial m}\right)^3$$

Hieraus ersehen wir, K^2 hat an derselben Stelle ein Maximum wie $m\left(\frac{\partial W}{\partial m}\right)^3$; diese letztere Funktion wird aber ihr Maximum immer an anderer Stelle besitzen wie $\left(\frac{\partial W}{\partial m}\right)^3$ und damit auch $\frac{\partial W}{\partial m}$. Während nämlich an der Stelle des Maximums eine gegebene Funktion $F(m)$ wagerechte Tangente besitzt, bewirkt die Multiplikation mit m immer, daß an dieser selben Stelle die Tangente der Funktion $m \,.\, F(m)$ schräge Richtung hat; der positive Charakter der multiplikativen Constanten bewirkt, daß das Maximum von K^2 (oder das Minimum von K) immer bei größerem r liegt als das von $\frac{\partial W}{\partial m}$. Wir kommen somit zu der Feststellung, daß mit wachsendem Impuls $M r^2 . \omega = \frac{m \,.\, h}{2\pi}$ im allgemeinen $\omega\,(m) \sim \frac{\partial W}{\partial m}$ und $r\,(m) \sim \sqrt{\frac{m}{\frac{\partial W}{\partial m}}}$ beide zunehmen; an der Stelle $\frac{\partial^2 W}{\partial m^2} = 0$ aber hat ω ein Maximum als Funktion von m und, da r mit m monoton zunimmt, auch als Funktion von r. Hier bricht das wirkliche Spektrum ab. — Gehen wir, theoretisch, jetzt zu größeren Radien über, so wird also ω kleiner; hingegen nimmt eine gewisse Strecke lang $|K| = M r \,.\, \omega^2$ noch zu, wie oben gezeigt; endlich wird die Abnahme von ω^2 die Zunahme von r überwiegen und auch $K = -M r \,.\, \omega^2$ hat sein Minimum überschritten; jedoch kann dieser Minimalpunkt der Kraftkurve in Wirklichkeit niemals erreicht werden.

Als Beispiel zur Erläuterung der numerischen Verhältnisse nehmen wir wieder HgH. Die Rechnung ergibt (vgl. Tabelle 3), daß für die letzte gemessene Linie ($m = 31$) der Tangentenwinkel der Kurve $K(\varrho)$ 15^0 beträgt, wenn der Anfangswinkel der Kurve für $\varrho = 1$ gleich 45^0 gesetzt ist. Ferner bemerken wir (vgl. Fig. 3), daß beim Wachsen des Impulses von $m = 0$ auf $m = 10$, ϱ von 1 bis 1,005 zunimmt, $m = 20$ entspricht $\varrho = 1{,}031$; $m = 31$, $\varrho = 1{,}095$. Bei zunehmender Rotation nimmt der Kernabstand, wie man sieht, in rasch steigendem Maße zu.

Als drittes Beispiel wählen wir Calciumhydrid, dessen Bandenspektrum bei $\lambda = 3533{,}6$ Å von Mulliken[1]) gemessen ist; dieses Spektrum, welches durch einen Elektronensprung und Rotation des Moleküls, aber ohne Schwingungen der Atome entsteht, bricht im P-Zweig

[1]) R. Mulliken, Physical Review, April 1925.

Tabelle 3.

m	ϱ	$K \sim \frac{(m-1/2)^2}{\varrho^3}$	$\frac{\Delta K}{\Delta \varrho}$	m	ϱ	$K \sim \frac{(m-1/2)^2}{\varrho^3}$	$\frac{\Delta K}{\Delta \varrho}$
1	1,0000	0,25	1,00	18	1,0236	285,56	0,93
2	1,0000	2,25	1,00	19	1,0271	315,90	0,91
3	1,0000	6,20	1,00	20	1,0305	347,45	0,86
4	1,0000	12,20	1,00	21	1,0344	379,69	0,82
5	1,0000	20,10	1,00	22	1,0379	413,41	0,77
6	1,0008	30,00	1,00	23	1,0427	446,57	0,73
7	1,0018	42,00	1,00	24	1,0475	480,63	0,65
8	1,0030	55,91	1,00	25	1,0520	515,61	0,60
9	1,0044	71,25	1,00	26	1,0575	549,84	0,54
10	1,0059	88,91	1,00	27	1,0635	583,89	0,48
11	1,0075	108,13	1,00	28	1,0705	616,55	0,42
12	1,0092	128,67	1,00	29	1,0780	649,16	0,37
13	1,0111	151,16	1,00	30	1,0855	680,39	0,31
14	1,0135	175,08	1,00	31	1,0949	708,78	0,26
15	1,0153	200,89	1,00	32	1,1058	.	
16	1,0185	227,42	0,98	33	1,1178		
17	1,0209	255,87	0,96	34	1,1325		

mit $m = 12$, im R-Zweig mit $m = 10$ ab, und zwar besitzen diese letzten Linien der beiden Zweige starke Intensität; die Aufnahme läßt keinen Zweifel, daß Linien mit höheren m-Werten nicht existieren.

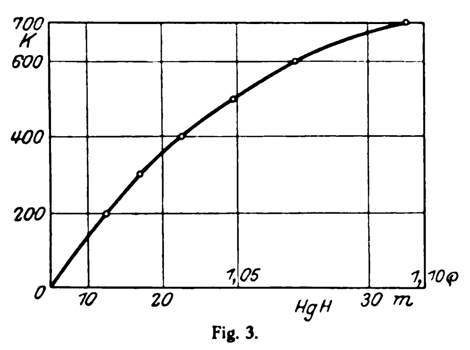


Fig. 3.

Wendet man das obige Kriterium an und bildet $\frac{dE}{dm^*}\left(\text{bzw. } \frac{d^2E}{dm^2}\right)$ (vgl. Tabelle 4), so erhält man die in Fig. 4 dargestellte Kurve. Die gemessenen Werte von $\frac{d^2E}{dm^2}$ lassen, wie man an der Figur sieht, einen Schnittpunkt mit der Abszissenachse extrapolieren, der bei $m = 12$ liegt, während $m = 11$ die letzte gemessene Linie ist; man kann also auch

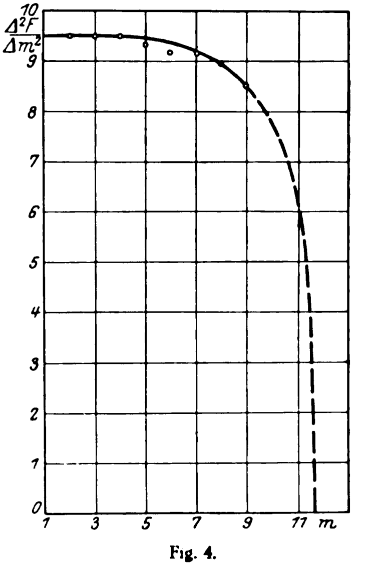


Fig. 4.

hier mit der Übereinstimmung zufrieden sein. Indessen wird von Mulliken der Termwert bei $m = 11$ als Störung angegeben; infolgedessen erscheint es fraglich, ob man berechtigt ist, in der in der Figur angegebenen Weise zu extrapolieren, bei der man die Störung als erste Wirkung der Labilität ansieht.

Tabelle 4.

m	$R(m) - P(m) = 2 \cdot \frac{\Delta F}{\Delta m}$	$2 \cdot \frac{\Delta^2 F}{\Delta m^2}$	m	$R(m) - P(m) = 2 \cdot \frac{\Delta F}{\Delta m}$	$2 \cdot \frac{\Delta^2 F}{\Delta m^2}$
1	—	—	6	99,79	18,36
2	24,2	19,0	7	118,15	18,26
3	43,19	18,98	8	136,41	17,94
4	62,17	18,97	9	154,35	16,97
5	81,14	18,65	10	171,32	—

Sollte diese obige Art der Extrapolation unberechtigt sein, so bleibt noch eine andere Möglichkeit, das Abbrechen des Spektrums zu erklären: Nicht das Molekülmodell als Ganzes wird instabil, sondern die höheren Rotationszustände des Molekülmodells führen auf Bewegungen seiner Teile, die mechanisch unmöglich sind. Daß eine solche Möglichkeit existiert, wird in einer Abhandlung von Hallén nachgewiesen [1]).

Am Schluß dieser Betrachtungen über das Zerreißen des Moleküls im Rotationsfeld möchten wir noch auf einen Zusammenhang hinweisen. In einer früheren Arbeit des Verfassers [2]) wurden bei einigen Molekülen (Zn H, Cd H, Hg H) im einzelnen Terme nachgewiesen, bei denen bei Zunahme der Elektronenenergie der Kernabstand verringert wird; die Bandenspektren solcher Moleküle müssen, wie bekannt, nach Rot abschattiert sein. Es wurde daraus geschlossen, daß das Leuchtelektron störend auf die Bindung der Kerne einwirkt, und daher die Bindung fester wird, wenn das Leuchtelektron sich in einer angeregten Bahn befindet. Diese Vorstellung findet sich hier in noch ausgedehnterem Maße bestätigt dadurch, daß das ganze Feld, welches bei Rotation des Moleküls entsteht, bei angeregter Elektronenbahn viel festere Bindung hervorruft als bei unangeregter. Denn bei Zn H, Cd H, Hg H sind es immer die unangeregten Endterme, welche infolge ihrer labilen Konstitution bei Rotation ein Abbrechen des Spektrums veranlassen.

Vielleicht kann man es so auch verstehen, daß die oben angeführten Hydride mit chemischen Methoden nie nachgewiesen worden sind: In den

[1]) E. Hallén, ZS. f. Phys. **35**, 642, 1926.
[2]) H. Ludloff, ebenda **34**, 485, 1925.

unangeregten Zuständen sind die Moleküle sehr labil und zerfallen leicht durch die äußeren Stöße; viel stabiler hingegen sind die angeregten Zustände, aus denen das Molekül unter Emission des beobachtbaren Spektrums in den Grundzustand zurückfällt, um bald wieder auseinander zu fallen.

Wir wenden uns nun der zweiten, am Anfang gestellten Frage zu: Wie sieht das Kraftgesetz aus, dem die Atomkerne gehorchen, wenn sie im Molekülverband gegeneinander Schwingungen ausführen? Auch für dieses Kraftgesetz dürfen wir annehmen, es sei lediglich eine Funktion der gegenseitigen Abstände. Indem wir die Quantentheorie eines rotierenden anharmonischen Oszillators heranziehen [1]), können wir die höheren Ableitungen der Kraft an der Stelle des Gleichgewichts berechnen. Indessen, abgesehen von der schlechten Konvergenz dieser Reihen, ergibt sich noch eine besondere Schwierigkeit. Berechnen wir uns nämlich die Ableitungen der Kraft einerseits aus den empirisch gegebenen Oszillationsdaten, andererseits aus den empirischen Rotationsdaten, so weichen in den meisten Fällen die entsprechenden berechneten Werte so erheblich voneinander ab, daß sie nicht zu gebrauchen sind. Diese Diskrepanz erklärt sich daraus, daß den empirisch vorgegebenen Größen (z. B. der Oszillationsenergie W_{osz}) durch die Theorie ein Polynom in n, d. h. eine abgebrochene Potenzreihe in n untergelegt wird, von der gerade so viele Glieder mitgenommen werden, als Bestimmungsmöglichkeiten aus dem Spektrum bestehen. Hierbei muß aus Mangel an Bestimmungsgleichungen die Potenzreihe meistens zu früh abgebrochen werden, als daß der vernachlässigte Rest der Reihenglieder auf die bestimmten Reihenkoeffizienten ohne fälschenden Einfluß geblieben wäre.

Wir werden hier von einer anderen Seite zu einigen bestimmten Resultaten kommen können, nämlich wenn wir die theoretisch möglichen Formen des Kraftverlaufs diskutieren. Nehmen wir, wie verabredet, die Kraft nur als Funktion des Abstandes an, so können wir das Potential dieser Kraft ansetzen in der Form:

$$\Phi = -\frac{e^2}{r_0}\left(\frac{1}{\varrho^m} - \frac{\beta}{\varrho^{m+1}} + \cdots\right),$$

wo ϱ das Verhältnis irgend eines Kernabstandes zu dem Kernabstand in der Ruhelage bedeutet. Die Koeffizienten der Potenzreihe müssen jedenfalls so gewählt werden, daß die Kurve für $\varrho = 0$ unendlich wird, für $\varrho = 1$ ein negatives Minimum (Φ_0) hat, und für $\varrho = \infty$ verschwindet.

[1]) Vgl. A. Kratzer, ZS. f. Phys. **8**, 289, 1920; Born und Hückel, Phys. ZS. **24**, 1, 1923.

Die Umkehrpunkte der Schwingung sind die Wurzeln ϱ_1 und ϱ_2 der Gleichung $W(n) - \Phi(\varrho) = 0$ [1]), es werden also so lange Umkehrpunkte vorhanden sein, als $W \leq 0$ ist (siehe Fig. 5). Somit ist für die Schwin-

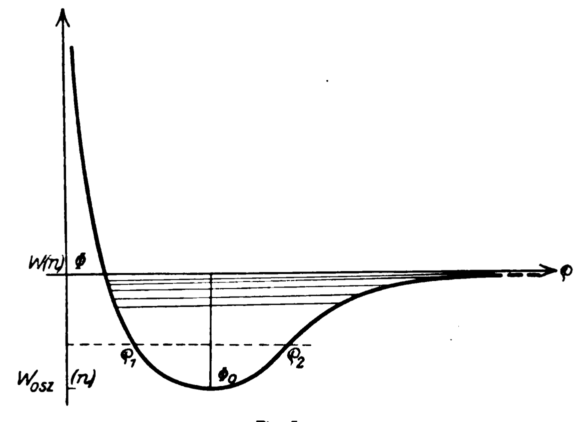


Fig. 5.

gungsenergie eine obere Grenze vorhanden, welche mit der Trennungsarbeit der schwingenden Massen zusammenfällt.

Eine weitere Aussage läßt sich über die Schwingungsquantenzahl n machen. Im allgemeinen wird sie unbegrenzt wachsen können, während dabei das Potential dauernd endlich bleibt. Wenn aber in dem Potentialansatz $\Phi(\varrho)$ der kleinste vorkommende Exponent von $1/\varrho$, m, > 2 ist, hat das Integral

$$\oint_{\varrho_1}^{\varrho_2} \sqrt{2 J_0 (W - \Phi(\varrho))}\, d\varrho = 2 \int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \sqrt{2 J_0 (W - \Phi(\varrho))}\, d\varrho = n \cdot h$$

eine endliche obere Grenze, wenn ϱ_2 über alle Grenzen wächst [2]).

Es ergibt sich jetzt die Frage: Wenn eine Funktion $W(n)$ auftritt, bei der n eine endliche obere Grenze hat, welche Aussage kann man dann über ihren Verlauf machen? Es wird sich zeigen lassen, daß wenn der Kernabstand ϱ über alle Grenzen wächst und somit n seinem oberen

[1]) Wir bemerken, daß hier $W(n)$ für $n = 0$ den negativen Wert Φ_0 hat und bis zum Wert 0 ansteigen kann, wenn die schwingenden Massen sich in unendlicher Entfernung voneinander befinden; im Spektrum wird die Schwingungsenergie anders normiert, und zwar so, daß die spektrale Energie $W_{osz} = W(n) - \Phi_0$ ist.

[2]) Vgl. A. Kratzer, ZS. f. Phys. 26, 40, 1924.

Grenzwert (n_0) zustrebt, der Tangentenwinkel der Funktion $W(n)$ Null wird; oder in Formeln:

$$\lim_{\varrho_2 \to \infty} \frac{d\, W(n)}{d\, n} = 0,$$

wobei nach der Quantenbedingung:

$$n = \frac{1}{h} \cdot 2 \int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \sqrt{2 J_0 (W - \Phi(\varrho))}\, d\varrho$$

$$= \frac{2\sqrt{2 J_0}}{h} \int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \sqrt{W + \frac{e^2}{r_0}\left(\frac{1}{\varrho^3} - \frac{\beta}{\varrho^4} + \cdots\right)}$$

als Funktion von ϱ_1 und ϱ_2 aufzufassen ist. Der Exponent m, der > 2 sein sollte, ist hier $= 3$ gesetzt; bei der Wahl einer anderen Zahl $m > 2$ würde das Folgende im wesentlichen dasselbe bleiben.

Die eben ausgesprochene Behauptung kann man offenbar auch schreiben in der Form:

$$\lim_{W=0} \frac{d\, n}{d\, W} = \infty.$$

Der Beweis für diese Behauptung ergibt sich folgendermaßen:

Es ist

$$\lim_{W=0} \frac{d\, n}{d\, W} = \lim_{W=0} \frac{d \dfrac{2\sqrt{2 J_0}}{h} \displaystyle\int_{\varrho_1(W)}^{\varrho_2(W)} \sqrt{W + \frac{e^2}{r_0}\left(\frac{1}{\varrho^3} - \frac{\beta}{\varrho^4} + \cdots\right)}\, d\varrho}{d\, W}$$

$$= \text{Const.} \lim_{C=0} \frac{d \displaystyle\int_{\varrho_1(C)}^{\varrho_2(C)} \sqrt{C + \frac{1}{\varrho^3} - \frac{\beta}{\varrho^4} + \cdots}\, d\varrho}{d\, C}\ ^{1)},$$

wenn $W(n) = \dfrac{e^2}{r_0} \cdot C(n)$ gesetzt wird und die von ϱ und n unabhängigen Größen in dem Faktor $\dfrac{2}{n}\sqrt{\dfrac{e^2}{r_0} \cdot 2 J_0} \cdot = \text{Const}$ zusammengefaßt werden.

---

[1]) Von nun an werden in dem Ansatz für $\Phi(\varrho)$ die höheren Potenzen, welche durch Punkte angedeutet sind, der Einfachheit halber weggelassen. Der qualitative Verlauf der Funktion ist durch die dritte und vierte negative Potenz allein darstellbar. Der Beweis unter Berücksichtigung der höheren Potenzen ist im Prinzip derselbe wie der folgende, wie man sich leicht klar macht.

Um die Differentationen auszuführen, müssen wir berücksichtigen, daß das Integral in dreierlei Weise von C abhängt; erstens hängt der Integrand von C ab, zweitens die untere Grenze, drittens die obere Grenze; infolgedessen müssen wir erstens direkt nach C differenzieren, zweitens über ϱ_1 nach C, drittens über ϱ_2 nach C.

Daher ist:

$$\lim_{C=0} \frac{dn}{dC} \sim \lim_{C=0} \int\limits_{\varrho_1}^{\varrho_2} \frac{\partial \sqrt{C + \frac{1}{\varrho^3} - \frac{\beta}{\varrho^4}}}{\partial C} d\varrho$$

$$+ \lim_{C=0} \sqrt{C + \frac{1}{\varrho_2^3} - \frac{\beta}{\varrho_2^4}} \frac{d\varrho_2}{dC}$$

$$- \lim_{C=0} \sqrt{C + \frac{1}{\varrho_1^3} - \frac{\beta}{\varrho_1^4}} \frac{d\varrho_1}{dC}.$$

Der zweite und dritte Summand verschwindet, da die beiden Wurzeln für alle C identisch Null sind. (Das ist gerade die Definition von ϱ_1 und ϱ_2.)

Es bleibt also nur übrig, den ersten Summanden zu betrachten:

$$\lim_{C=0} \int\limits_{\varrho_1}^{\varrho_2} \frac{\partial \sqrt{C + \frac{1}{\varrho^3} - \frac{\beta}{\varrho^4}}}{\partial C} d\varrho = \lim_{C=0} \frac{1}{2} \int\limits_{\varrho_1}^{\varrho_2} \frac{d\varrho}{\sqrt{C + \frac{1}{\varrho^3} - \frac{\beta}{\varrho^4}}}.$$

Wir führen zunächst den Grenzprozeß $C \rightarrow 0$ aus, durch welchen ϱ_1 gegen β, ϱ_2 gegen ∞ rückt, wie man durch Nullsetzen des Radikanden leicht einsieht. Wir können dann also betrachten:

$$\lim_{C=0} \frac{1}{2} \int\limits_{\varrho_1}^{\varrho_2} \frac{d\varrho}{\sqrt{C + \frac{1}{\varrho^3} - \frac{\beta}{\varrho^4}}} = \frac{1}{2} \int\limits_{\beta}^{\infty} \frac{d\varrho}{\sqrt{\frac{1}{\varrho^3} - \frac{\beta}{\varrho^4}}} = \frac{1}{2} \int\limits_{\beta}^{\infty} \frac{\varrho^2 \, d\varrho}{\sqrt{\varrho - \beta}}.$$

Der Integrand verhält sich an der unteren Grenze wie $\frac{\beta^2}{\sqrt{\beta - \beta}}$, so daß der Integrand an der unteren Grenze Null wird wie $\sqrt{\varrho - \beta}$.

An der oberen Grenze wächst der Integrand wie $\frac{\infty^2}{\infty^{1/2}} = \infty^{3/2}$, das Integral also wie $\infty^{5/2}$ über alle Grenzen. Somit ist

$$\lim_{C=0} \int\limits_{\varrho_1}^{\varrho_2} \frac{\partial \sqrt{C + \frac{1}{\varrho^3} - \frac{\beta}{\varrho^4}}}{\partial C} d\varrho = \infty^{5/2},$$

und die oben aufgestellte Behauptung bewiesen, daß

$$\lim_{W=0} \frac{d\,n}{d\,W} = \infty,$$

oder

$$\lim_{\varrho_2 \to \infty} \frac{d\,W}{d\,n} = 0$$

ist.

Dieses Resultat bedeutet: Sollte der oben besprochene theoretisch mögliche Fall im wirklichen Spektrum auftreten, daß nämlich eine Funktion $W(n)$ vorkommt, bei der n, abgesehen von aller Stabilität oder Labilität eine bestimmte endliche Grenze n_0 nicht überschreiten kann, so muß die Funktion $W(n)$ ihren Endwert $W(n_0)$ mit wagerechter Tangente erreichen: $\lim\limits_{n \to n_0} \frac{d\,W(n)}{d\,n} = 0.$

Wenn die Funktion $\frac{d\,W(n)}{d\,n}$ ihren Endwert 0 exakt auch praktisch niemals erreichen wird, da ϱ dann über alle Grenzen wachsen müßte, so ist es doch auffällig, daß es einige Spektren, insbesondere HgH gibt, bei denen die Funktion $W(n)$ schon bei kleinen n-Werten (z. B. $n = 4$) fast ganz wagerechte Tangente besitzt, wie Fig. 6 deutlich zeigt; extrapoliert man auf $n = 5$, so liegt jedenfalls $W(5)$ schon wieder bei kleineren Werten wie $W(4)$. Beachtet man noch, daß HgH aus anderen dem Spektrum zu entnehmenden Gründen eine Bindung besitzt, die nicht elektrostatischer Natur, sondern als homöopolar zu bezeichnen ist, daß also der Fall: $m > 2$ $\left(\text{in } \frac{1}{\varrho^m} + \cdots\right)$ hier auch aus anderen Gründen[1]) realisiert zu sein scheint, so dürfen wir wohl annehmen, daß wir den oben aus der Theorie hergeleiteten Fall vor uns haben.

Dieser Eindruck wird verstärkt dadurch, daß es gelingt, auch die Bilder der übrigen Spektrentypen vom Standpunkt der Theorie aus zu verstehen. Wir betrachten zunächst den zweiten theoretisch möglichen Fall (n läuft $\to \infty$), der besonders durch das Jodspektrum repräsentiert wird. Wir haben hier eine außergewöhnlich große Zahl von Energietermen, die alle zu einem System gehören; in dem von Mecke[2]) gemessenen System finden wir eine Bandenreihe, deren Endterme den Oszillationsquantenzahlen 1 ... 54 zuzuordnen sind. Ferner existiert ein Bandensystem bei $\lambda = 3460$, das von Oldenberg[3]) aufgenommen ist;

---

[1]) Vgl. die oben zitierte Arbeit des Verfassers.
[2]) R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.
[3]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **25**, 144, 1924.

die Aufnahme zeigt eine Reihe von 44 Einzelbanden, die am kurzwelligen Ende in ein kontinuierliches Spektrum übergehen. Es dürfte hier nicht zweifelhaft sein, daß ein derartiges Bild dem Fall entspricht, wo n unbegrenzt wachsen kann.

In diesem Falle muß man, wie aus Fig. 5 zu ersehen ist, erwarten, daß bei unbegrenzt wachsendem n die potentielle Energie die Grenze

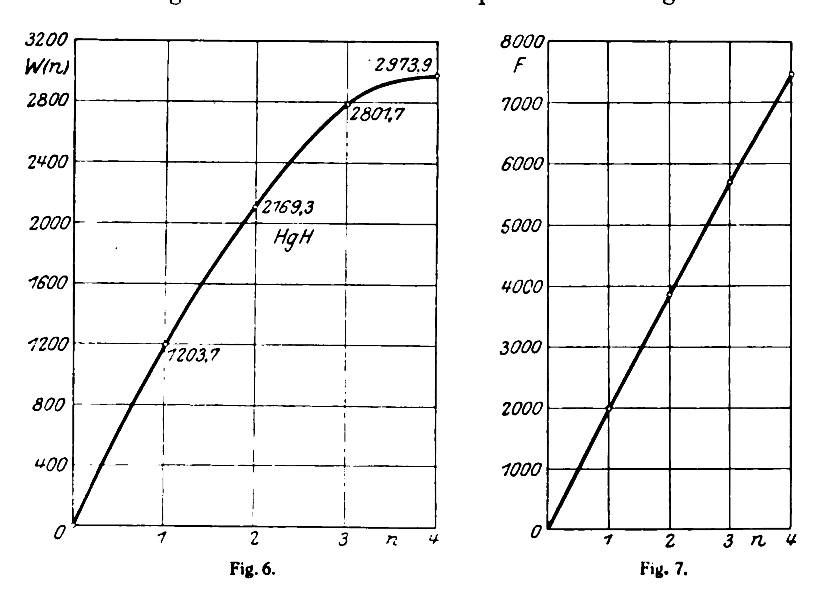


Fig. 6. Fig. 7.

$U = 0$ niemals überschreitet; da aber an den Umkehrpunkten der Schwingung die kinetische Energie des Oszillators gleich Null ist, so muß auch die gesamte Schwingungsenergie $W(n)$ des Moleküls immer kleiner als 0, oder in spektraler Normierung W_{osz} immer kleiner als Φ_0 sein; die den unendlich vielen n-Werten entsprechenden Energiestufen und Termwerte müssen somit eine im Endlichen gelegene Häufungsstelle haben; wenn Anfangs- und Endterm beide dieses Bild zeigen, erwarten wir eine Häufungsstelle der Linien ähnlich einer Seriengrenze im Atomspektrum. Dieses Bild des Spektrums wird freilich niemals ganz realisiert sein, da nach einer endlichen Anzahl von n-Werten das Molekül dynamisch labil wird und auseinander fliegt. In Wirklichkeit erwarten wir also für den obigen Fall ein Spektrum mit einer großen Anzahl von Kanten, deren gegenseitige Abstände immer kleiner werden, und anschließend das Einsetzen eines kontinuierlichen Spektrums. Diese Erwartung scheint uns in der von Oldenberg gemessenen Bande $\lambda = 3460$ bestätigt zu sein.

Die beiden oben beschriebenen möglichen Spektraltypen sind nun allerdings sehr selten in so charakteristischer Form anzutreffen wie bei HgH und J_2. Es gibt nämlich offenbar, abgesehen von der gewöhnlichen Instabilität des Moleküls noch einen anderen Grund, dessentwegen in einem Bandensystem ein bestimmter Schwingungszustand des Moleküls nicht überschritten werden kann. Dies wird besonders nahe gelegt durch Betrachten des Spektrums der zweiten positiven Stickstoffgruppe. Nach Ausweis der Messungen von Hulthén[1]) und Mecke[2]) sind 40 Teilbanden des Systems gemessen, und wie Hulthén besonders hervorhebt, sind trotz starker Überbelichtung nur solche Banden vorhanden, die den Endzuständen $n = 0 \ldots 4$ entsprechen; trägt man, wie üblich, die Wellenlängen der Kanten des Systems, geordnet nach Anfangs- und Endquantenzahlen auf, so findet man an der Linie $n_e = 4$ das ganze System abgeschnitten. Diese auffällige Tatsache kann man nicht erklären als eine der oben beschriebenen Labilitätserscheinungen. Denn die graphische Darstellung der Funktion $W(n)$ (vgl. Fig. 7) zeigt, daß man erstens von einer wagerechten Tangente von $W(n)$ noch sehr weit entfernt ist; der Fall, daß die höheren Schwingungszustände aus quantentheoretischen Gründen ausgeschlossen sind, liegt hier somit nicht vor; zweitens weicht der Verlauf der Funktion so wenig von einer Graden ab, daß man die Schwingungen noch als beinahe harmonisch betrachten darf und das Molekül auch für $n_e = 4$ nicht gegen kleine Störungen instabil sein kann.

Hingegen scheint der Grund darin zu liegen, daß es bei einem bestimmten Schwingungszustand des Moleküls eine schwingungslose Elektronenkonfiguration gibt, die gegen große Störungen stabiler ist als der Schwingungszustand und insofern vom Molekül vorgezogen wird. Bei N_2 sind die Energiewerte der beiden Elektronenkonfigurationen besonders genau bekannt durch die Messung der Anregungsspannungen durch H. Sponer[3]). Wenn die obige Annahme stimmt, muß eine extrapolatorische Berechnung des fünften Schwingungszustandes aus den vier ersten einen Energiebetrag ergeben, der der Differenz zwischen den Anregungsspannungen der zweiten und vierten Gruppe gleichkommt; in diesem Falle würde das Molekül es also vorziehen, anstatt in dem fünften Schwingungszustand der zweiten positiven Gruppe in den schwingungs-

[1]) E. Hulthén und G. Johansson, ZS. f. Phys. **26**, 308, 1924.
[2]) R. Mecke und P. Lindau, Phys. ZS. **25**, 277; P. Lindau, ZS. f. Phys. **26**, 343, 1924.
[3]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1926.

losen Zustand der vierten positiven Gruppe als Anfangszustand überzugehen.

Die zweite positive Stickstoffgruppe hat die Anregungsspannung 13,0 Volt $\pm$ 0,3 Volt.
Die vierte positive Stickstoffgruppe hat die Anregungsspannung 14,8 Volt $\pm$ 0,3 Volt.

Die Differenz zweier aufeinanderfolgender Schwingungsterme der zweiten positiven Gruppe beträgt:

$$F(1) - F(0) = 1{,}993 = \nu_0 (1 - 0) - x (1 - 0),$$
$$F(2) - F(1) = 1{,}938 = \nu_0 (2 - 1) - x (4 - 1),$$
$$F(3) - F(2) = 1{,}873 = \nu_0 (3 - 2) - x (9 - 4),$$
$$F(4) - F(3) = 1{,}776 = \nu_0 (4 - 3) - x (16 - 9),$$

Wir extrapolieren:

$$F(5) - F(4) = \text{etwa } 1{,}656 = \nu_0 (5 - 4) - x (25 - 16).$$

Wir erhalten so:

$$F(5) - F(0) = \text{etwa } 9{,}236,$$
$$= \text{etwa } 9{,}236 \,.\, 1{,}234 \,.\, 10^{-4} \text{ Volt},$$
$$= \text{etwa } 1{,}17 \text{ Volt} \sim 1{,}2 \text{ Volt}.$$

Diese 1,2 Volt sollen gleich sein (14,8 — 13,0) Volt = 1,8 Volt $\pm$ 0,6 Volt. Wie man sieht, stimmen die beiden Energiewerte überein, wenn man die äußerste Fehlergrenze anwendet.

Der Verfasser ist Herrn Prof. A. Kratzer für die Anregung zur Beschäftigung mit dem Gegenstand dieser Arbeit zu großem Danke verpflichtet.



Oxydation von Phosphordämpfen bei niedrigen Drucken.

Von **J. Chariton** und **Z. Walta** in Leningrad.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. August 1926.)

Es wird die Reaktion von Phosphordämpfen mit Sauerstoff bei niedrigen Drucken (etwa 20 Bar) untersucht, wobei sich zeigt, daß bei Partialdrucken des Sauerstoffs, die niedriger als ein bestimmter kritischer Druck sind, die Stoffe nicht reagieren, bei Drucken dagegen, die den kritischen Druck überschreiten, die Reaktion äußerst schnell verläuft. Die Lichtausbeute erweist sich bei den niedrigen Drucken als dieselbe, wie bei Atmosphärendruck.

Eine der Fragen, mit denen man sich in der letzten Zeit viel beschäftigt hat, ist die über den Mechanismus der Gasreaktionen. Es kann als bewiesen gelten, daß in vielen Fällen die Reaktion „kettenweise“ vor sich geht, d. h. daß die Bildung eines Moleküls der Verbindung die Bildung einer ganzen Anzahl von anderen nach sich zieht, mit anderen Worten, daß viele Gasreaktionen autokatalytische Prozesse sind. Sehr überzeugend tritt der „kettenartige“ Charakter der Reaktion in den Fällen hervor, in denen man einerseits die Anzahl der sich bildenden Reaktionszentren, andererseits auch die Anzahl der Moleküle der Verbindung kontrollieren kann. Die letztere Anzahl ist oft vielmal größer, als die erste.

Es schien uns von Interesse zu sein, eine von solchen Reaktionen zu untersuchen, die keine künstliche Bildung von Reaktionszentren erfordert. Wir hofften eine Vorstellung von dem Mechanismus der Reaktion zu bekommen, indem wir die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Gasdruck der Komponenten, sowie vom Druck der fremden beigemengten Gase untersuchten. Als Reaktion wählten wir die Oxydation von Phosphordämpfen durch Sauerstoff. Da diese Reaktion, wie bekannt, von Chemilumineszenz begleitet wird, interessierte uns auch die Frage, ob nicht bei niedrigen Drucken die Lichtausbeute bedeutend wächst. Eine solche Erscheinung war zu erwarten, da es sehr wahrscheinlich ist, daß die Chemilumineszenz, ebenso wie die Resonanzfluoreszenz, durch Stöße zweiter Art ausgelöscht wird. Die geringe Lichtausbeute der Mehrzahl der Reaktionen konnte aber auch bedeutend tiefer begründet sein. Vielleicht wird bei den Bedingungen, wo eine große Lichtausbeute möglich ist, die Autokatalyse unmöglich, und zwar eben deshalb, weil ein bedeutender Teil der Energie nach außen ausgeschieden wird, statt neue Reaktionszentren zu bilden.

Die Idee des Versuches ist sehr einfach: In ein geschlossenes Gefäß, das mit Phosphordämpfen angefüllt ist, wird durch eine dünne Kapillare

Sauerstoff hineingelassen. Ganz natürlich kann man erwarten, daß bei der Vergrößerung des Druckes des Sauerstoffs sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößern wird. In diesem Falle wird der Druck des Sauerstoffs im Gefäß bis zu dem Augenblick anwachsen, wo die Quantität des sich mit den Phosphordämpfen vereinigenden Sauerstoffs gleich der zufließenden Sauerstoffmenge werden wird, oder kürzer, bis die Reaktionsgeschwindigkeit und die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs einander gleich werden. Indem man die Zuströmungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs verändert, kann man die Reaktion bei verschiedenen Drucken ausführen und die mögliche Änderung der Lichtausbeute beobachten.

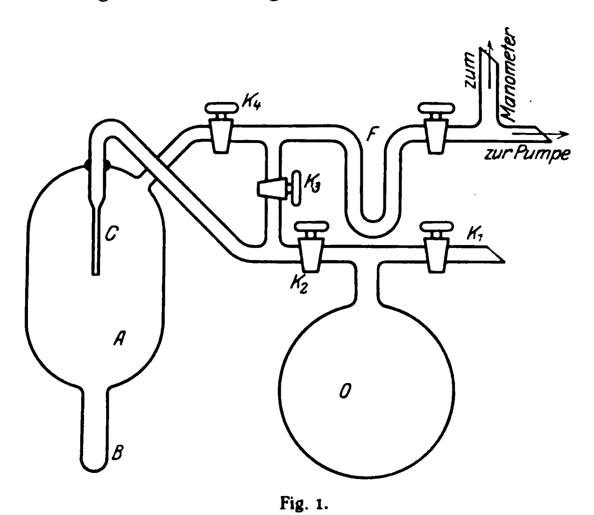


Fig. 1.

Nach zahlreichen Vorversuchen kamen wir zu folgender Anordnung: Die Reaktion geschieht im Gefäß A (Volumen $\sim$ 800 cm^3), das mit den Dämpfen des im Ansatzrohr B liegenden Phosphors angefüllt ist (vgl. Fig. 1). Das Gefäß A und das Ansatzrohr B können durch die elektrischen Öfen erwärmt werden. Vermöge eines Systems von Hähnen kann das Gefäß A mit zwei Quecksilber-Kondensationspumpen, die es bis zu einem Druck $< 10^{-5}$ mm Hg evakuieren, und mit Mc Leod-Manometern verbunden werden. Da das zu messende Druckintervall sehr groß war (10 mm bis 10^{-5} mm), mußten zwei Manometer parallel geschaltet werden. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch gewonnen und unmittelbar darauf durch ein mit $CaCl_2$ und KOH gefülltes Reinigungsgefäß in den Ballon O eingeführt. Nachdem der Ballon O bis zu dem nötigen Druck (gewöhnlich mehrere Zentimeter) angefüllt war, wurde er mittels des Hahnes K_1 vom

Reinigungsgefäß abgesperrt. Vor dem Füllen wurden Ballon und Reinigungsgefäß mittels der Kondensationspumpe evakuiert. Aus dem Ballon konnte der Sauerstoff entweder durch den Hahn K_3 und die Kapillare C hindurchgehen, oder, wenn gleichzeitig eine beträchtliche Menge von Sauerstoff eingelassen werden mußte, durch die beiden Hähne K_3 und K_4. Im ersten Falle wurde die Zuströmungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch den Gasdruck in O und die Durchlässigkeit der Kapillare bestimmt, die von deren Länge und Querschnitt abhängt und durch besondere Versuche ermittelt wurde. Im zweiten Falle war die Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit bedeutend verwickelter. Wir wollen auf sie nicht näher eingehen.

Um eine Verunreinigung des Quecksilbers durch Phosphordämpfe zu verhüten, wurde zwischen Gefäß und Pumpen eine mit flüssiger Luft angefüllte Falle F eingeschaltet. Außerdem war noch eine Anordnung vorhanden, die auf der Fig. 1 nicht abgebildet ist und die in das Gefäß A spektralreines Argon einzuführen erlaubte.

Die Resultate der Versuche. Die von uns gewonnenen Resultate zeigen, daß unsere Annahme über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck in Wirklichkeit nicht zutrifft. Zwar zeigte es sich, daß, wenn ein schwacher Strom von Sauerstoff durch die Kapillare in das Gefäß A eingelassen wurde, der Gleichgewichtsdruck, bei dem ebensoviel Sauerstoff sich mit dem Phosphor vereinigte, wie in das Gefäß eingeführt wurde, wirklich nach einiger Zeit sich einstellte. Dieser Gleichgewichtsdruck hing jedoch von der Mächtigkeit des Sauerstoffstroms überhaupt nicht ab. Je intensiver der Strom ist, um so schneller stellt sich der Gleichgewichtsdruck ein. Hatte er sich aber eingestellt, so konnte die Zufuhr von Sauerstoff selbst gänzlich aufgehoben werden, er veränderte sich nicht weiter. Es hat den Anschein, als ob die Reaktion nur bei Drucken möglich wird, die diesen Gleichgewichtsdruck übertreffen Wir wollen ihn deshalb richtiger den kritischen Druck nennen.

Zu demselben Resultat kommt man, wenn man das Leuchten in dem Gefäß A beobachtet. Wird der Sauerstoff durch die Kapillare eingelassen, so ist zuerst überhaupt kein Leuchten zu beobachten, dann flammt es plötzlich auf, und das dauert so lange, als Sauerstoff eingelassen wird.

Wird die Dichte des Phosphordampfes durch Erwärmen vergrößert, so wächst auch der kritische Druck des Sauerstoffs an. Wie sich der Druck des Sauerstoffs im Gefäß A zeitlich ändert, wenn er durch die Kapillare zuströmt, ist aus der Fig. 2 ersichtlich. Die obere Kurve entspricht einer Temperatur des Ansatzrohres B von 46,5° C, die untere

einer Temperatur von 16,5° C. Der Einfluß der Geschwindigkeit des Sauerstoffs war in beiden Fällen derselbe. Die Temperatur des Gefäßes A war in beiden Fällen 100° C. Die Augenblicke des Aufleuchtens sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Die Kurven erwecken den Anschein, daß die Reaktion sich auch, allmählich beschleunigend, bei solchen Drucken fortsetzt, die kleiner als der kritische sind. Wäre sie bei kleineren Drucken, als der kritische unmöglich, so müßten wir keine glatte Kurve bekommen, sondern eine solche, wie sie in der Fig. 3 abgebildet ist, wobei der Knick dem Einsetzen des Leuchtens entsprechen müßte. Der Winkelkoeffizient α bestimmt die Mächtigkeit des Sauerstoffstromes, die leicht berechnet werden kann, wenn das Volumen des Gefäßes A bekannt ist. Die Kurven der Fig. 2 und 3 unterscheiden sich aber nur deshalb voneinander, weil im nichtstationären Zustand die Drucke im Manometer und im Gefäß A nicht übereinstimmen. Aus den

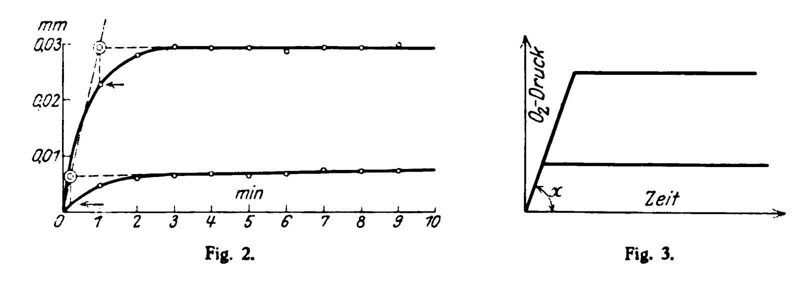


Fig. 2. Fig. 3.

Kurven der Fig. 2 läßt sich unschwer der wahre Gang des Gasdruckes in A berechnen. Man hat bloß die Punkte, die dem Anfang des Leuchtens entsprechen, senkrecht nach oben so zu verschieben, daß sie auf der Fortsetzung des wagerechten Teiles der Kurven zu liegen kommen. Verbindet man dann diese Punkte, die auf der Fig. 1 durch doppelte Kreise gekennzeichnet sind, mit dem Koordinatenursprung, so bekommt man mit guter Annäherung eine Gerade, wie es auch theoretisch zu erwarten ist.

Als versucht wurde, die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Drucke, der kleiner als der kritische war, unmittelbar zu messen, zeigte sich, daß während der Dauer von zwei Tagen keine Spur einer Änderung des Druckes zu merken war. Es läßt sich folglich behaupten, daß bei dem Übergang zu Drucken, die den kritischen übersteigen, die Reaktionsgeschwindigkeit sich sehr stark vergrößert.

Aus den angeführten Tatsachen wird es klar, daß der im Gefäß A nach Abschluß der Sauerstoffzufuhr herrschende Restdruck durch den Sauerstoff bedingt wird, der mit den Phosphordämpfen nicht mehr zu

reagieren vermag, nicht aber durch denjenigen, der mit den Reaktionsprodukten im Gleichgewicht ist. Diese Tatsache kann durch folgende einfache Versuche unmittelbar bekräftigt werden:

1. Wird der bleibende Sauerstoff abgepumpt, so stellt sich der Druck nicht wieder her, wie es sein müßte, falls ein Gleichgewicht vorhanden wäre.

2. Wird der Zufluß von Sauerstoff bei einer Temperatur des Phosphors von 46,5° C abgesperrt, so bleibt der Druck während einer langen Zeit unverändert; falls die Temperatur des Phosphors vermindert wird, flammt das Leuchten sofort auf und der Druck fällt bis zu dem Werte, den der Restdruck bei dieser niedrigeren Temperatur gewöhnlich hat. Wird nun die Temperatur wieder erhöht, so wächst der Druck nicht mehr, sondern bleibt auf seinem niedrigen Werte.

Aus diesen Versuchen ließ sich aber nichts über die Reaktionsgeschwindigkeit selbst folgern, außer, daß sie sehr groß ist; der ganze zufließende Sauerstoff reagierte bei einem Druck, der praktisch dem kritischen Druck gleich war. Um einen angenäherten Begriff von der Reaktionsgeschwindigkeit zu bekommen, führten wir folgenden Versuch aus: In das Gefäß *A* wurde auf einmal (nicht durch die Kapillare) eine solch große Menge von Sauerstoff eingelassen, daß sich im ersten Augenblick ein Druck von etwa 1000 Bar einstellte. Während des Einlassens trat im Gefäß ein heftiges Aufleuchten ein, das dem augenblicklichen Verbrennen des Phosphordampfes folgte. Darauf begrenzte sich die Reaktion auf den Ansatz *B* und ging in einer Schicht vor sich, die von der Oberfläche des Phosphors so weit entfernt war, daß die Strömungsgeschwindigkeit der Phosphordämpfe und des Sauerstoffs einander gleich waren. Durch Temperaturerhöhung und -Erniedrigung konnte man die Reaktionszone nach oben oder nach unten verschieben. Diese Versuchsanordnung stimmt prinzipiell mit derjenigen von Beutler und Polanyi[1]) überein, die die Verbindungen der Alkalimetalle und der Haloide untersuchten. Die erwähnten Forscher bekamen im Falle von Kaliumdampf und Chlor eine Länge der Reaktionszone von mehreren Zentimetern (Gasdruck etwa 15 Bar). Bei unseren Bedingungen, wo der Druck etwa 100 Bar ausmachte, war die Länge der Zone ungefähr 5 mm. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist folglich bei uns von derselben Größenordnung wie bei Beutler und Polanyi, d. h. auf 100 Zusammenstöße hat nur einer eine Vereinigung zur Folge.

[1]) Die Naturwissensch. **13**, 711, 1925.

Wir haben gesehen, daß bei der Erhöhung des Dampfdruckes des Phosphors auch der kritische Druck sich vergrößert. Wir waren aber nicht imstande, in einem großen Druckintervall zu beobachten, weil bei großen Drucken der Phosphor sehr bald in die Teile der Anordnung überdestilliert (Hähne), die nicht erwärmt werden können. Bei kleinen Drucken ist die Sublimationsgeschwindigkeit des Phosphors kleiner als die Reaktionsgeschwindigkeit, so daß sich nichts Bestimmtes über den Dampfdruck des reagierenden Phosphors sagen läßt.

Die Bestimmung der Änderung der Lichtausbeute bei Druckänderung läßt sich so, wie es anfänglich beabsichtigt wurde, nicht ausführen, da der Druck von der Stärke des Sauerstoffstromes nicht abhängt und die Intensität des Leuchtens, wie es auch zu erwarten war, der Stromstärke proportional ist. Es wurde von uns deshalb nur eine ungefähre Bestimmung der Lichtausbeute ausgeführt, und zwar bei dem kritischen Druck, der einer Temperatur von 16° C entspricht. Es war von Interesse festzustellen, ob nicht bei solch kleinen Drucken die Lichtausbeute sich von der dem Atmosphärendruck entsprechenden beträchtlich unterscheidet. Wir bekamen für sie den Wert von etwa 10^{-5} (vielleicht mehrere Male größer oder kleiner), d. h. ungefähr dieselbe Zahl, die sich für Atmosphärendruck berechnen läßt.

Der Umstand, daß eine Vergrößerung des Druckes des Phosphordampfes eine Erhöhung des kritischen Druckes mit sich bringt, scheint ziemlich unnatürlich zu sein. Um festzustellen, welch eine Rolle hier der Phosphordampf spielt und wie man sich den Mechanismus seiner verzögernden Wirkung auf seine eigene Verbindung vorstellen könnte, wurde von uns untersucht, welchen Einfluß die Beimengung eines inerten Gases, dessen Moleküle nur durch elastische Zusammenstöße oder Stöße zweiter Art wirken können, auf den Gang der Reaktion ausübt.

In das Gefäß A wurde dazu zuerst Argon unter verschiedenem Druck eingeführt und darauf durch die Kapillare Sauerstoff in diese Mischung von Argon und Phosphordampf hineingelassen. (Spektralreines Argon, das durch elektrische Entladungen in Gegenwart von Alkalimetallen gereinigt war, wurde uns freundlich von Herrn Prof. Tschernischoff zur Verfügung gestellt, dem wir dafür zu aufrichtigem Dank verpflichtet sind.) Der Gasdruck des Argons wurde zwischen 1 Bar und 2000 Bar variiert. Es stellte sich folgendes heraus: 1. Wurde Sauerstoff bei einem Argondruck von 28 Bar in das Gemisch von Argon und Phosphordämpfen eingelassen, so flammte das Leuchten nach einem ebensolchen Zeitraum nach dem Anfang des Einlassens auf (etwa 9 Sekunden), wie bei Abwesenheit des

Argons. 2. Wurde der Gasdruck des Argons bis zu 90 Bar vergrößert, so begann das Leuchten nach 2 Sekunden, wobei seine Intensität zwei- bis dreimal gegenüber dem vorigen Falle vermindert war. 3. Bei einem Partialdruck des Argons von 900 Bar begann das Leuchten gleich nach dem Öffnen des Hahnes, der den Sauerstoff absperrte. Die Intensität des Leuchtens war dabei so klein, daß sie sich nicht mehr sicher nach der einfachen Methode bestimmen ließ, mittels der es gewöhnlich geschah (Schwärzung einer photographischen Platte). Das Leuchten war nur mit Mühe mit dem Auge zu bemerken und war mindestens zehnmal gegenüber dem Falle 1 an Intensität verkleinert.

Diese Versuche zeigen, daß eine Beimengung von Argon den kritischen Druck des Sauerstoffs verkleinert und gleichzeitig die Lichtausbeute vermindert. Die Erniedrigung des kritischen Druckes zeigt in sehr überzeugender Form noch folgender Versuch. In das mit reinen Phosphordämpfen gefüllte Gefäß *A* wird Sauerstoff eingeführt, bis sich ein Gasdruck eingestellt hat, der etwas kleiner als der kritische Druck ist, und darauf die weitere Zufuhr von Sauerstoff abgeschlossen. Kein Leuchten ist zu merken. Wird nun auf einmal in *A* eine Menge von Argon eingeführt, so entsteht ein kurzdauerndes helles Aufflammen, da wegen der Verminderung des kritischen Druckes eine bedeutende Quantität von Sauerstoff sich mit dem Phosphor verbinden kann.

Die Wirkung der Argonatome ist folglich von derjenigen der Phosphormoleküle verschieden. Während die Vergrößerung der Anzahl der ersten den kritischen Druck vermindert, erhöht ihn eine Vergrößerung der Anzahl der letzteren.

Die Wirkung des Argons bei noch größeren Drucken kann mit dieser Methode einigermaßen genau nicht ermittelt werden, da bei solchen Bedingungen die relativ kleinen Partialdrucke des Sauerstoffs nicht gemessen werden können. Das Aufleuchten kann auch nicht als befriedigender Indikator dienen, da es zu wenig intensiv ist. Es scheint jedoch, daß bis zu Drucken von mehreren Millimetern Hg sich das Wesen der Erscheinung nicht merklich verändert.

Das Verlöschen der Chemilumineszenz durch eine Beimengung von Argon muß dem Mechanismus nach dem Verlöschen der Fluoreszenz analog sein. Es ist aber merkwürdig, daß in unserem Falle die Wirkung des Argons bedeutend kräftiger ist, als z. B. beim Verlöschen der Fluoreszenz des Quecksilberdampfes. Im letzten Falle ist ein Argondruck von 200 mm Hg nötig, um die Intensität der Lichtemission zweimal zu ver-

kleinern, während in unserem Falle schon ein Druck von einigen Zehntel Millimetern genügt, um dieselbe Wirkung hervorzurufen.

Die äußerst scharfe Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit, die bei dem kritischen Druck stattfindet, führt zu der Annahme, daß wir es hier mit einem Mechanismus zu tun haben, der in einem gewissen Maße, dem nicht minder scharf ausgeprägten Mechanismus des Übergangs von der dunklen Entladung zu der Funkenentladung analog ist. Der Funke bildet sich dann, wenn bei einer bestimmten kritischen Spannungsdifferenz die sich auch bei der dunklen Entladung bildenden Ionen befähigt werden, die Bildung von neuen Ionen zu „autokatalysieren“. Etwas Ähnliches geschieht wahrscheinlich auch in unserem Falle. Die Reaktion geht gewiß auch bei Drucken vor sich, die kleiner als der kritische sind, nur ist hier die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein. Der kritische Druck ist derjenige, bei dem jedes von den spontanen Reaktionszentren die Möglichkeit bekommt, die Reaktion zu autokatalysieren, d. h. neue Reaktionszentren zu bilden.

Von diesem Standpunkt aus erscheint zuerst die Wirkung des Argons als ganz natürlich. Bei Drucken, die kleiner als der kritische sind, ist die Reaktion unmöglich, weil die ausgeschiedene Energie in relativ großem Maße ausgestrahlt wird, statt neue Reaktionszentren zu bilden. In diesem Falle muß das Argon, das die Lumineszenz auslöscht und, folglich, die Energie vor dem Ausstrahlen hütet, die Energiebilanz dermaßen verändern, daß eine Bildung von neuen Reaktionszentren in höherem Maße möglich wird. Der Mechanismus der Ausbildung von neuen Zentren muß folgender sein: Die Argonatome bekommen durch Stöße zweiter Art mit den Molekülen $P_m O_n$, die ihre Reaktionswärme noch nicht abgegeben haben, eine beträchtliche kinetische Energie. Bei Zusammenstößen mit den entsprechenden Molekülen erregen sie diese und bilden so neue Reaktionszentren. Uns scheint aber ein solcher Mechanismus der Wirkung des Argons wenig wahrscheinlich wegen seines geringen Effekts. (Die Ursache eines kleinen Effekts ist, wie es H. Fränz und H. Kallmann[1]) gezeigt haben, der Satz der Erhaltung der Bewegungsgröße.)

In der von uns hingeschriebenen Formel $P_m O_n$ entsprechen die Werte von m und n den niederen Oxyden des Phosphors. Nach längerer Arbeit scheiden sich diese Oxyde an den Wänden des Gefäßes als ein gelber, öliger Niederschlag aus. Die Bildung von solchen Verbindungen haben schon im Jahre 1912 A. Frumkin und V. Kohlschütter[2]) beobachtet.

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 924, 1925.
[2]) ZS. f. Elektrochem. **20**, 40, 1912.

Die Wirkung des Dampfdruckes des Phosphors auf den kritischen Druck des Sauerstoffs kann, wie es uns scheint, am natürlichsten folgendermaßen erklärt werden: Bei der Änderung des Dampfdruckes des Phosphors verändert sich auch die Zusammensetzung des Dampfes selbst. Bei den Temperaturen, bei denen wir arbeiteten, besteht der Dampf hauptsächlich aus Molekülen P_4 und P_2. Bei einer Änderung der Temperatur des Phosphors von 16° C auf 46° C vergrößert sich der Sättigungsdruck ungefähr auf das Zehnfache. Dabei muß die relative Anzahl der Moleküle P_4 bedeutend anwachsen. Wir können annehmen, daß an der Reaktion nur die Moleküle P_2 teilnehmen, während die Moleküle P_4 dagegen eine verzögernde Wirkung ausüben, indem sie Energie aufnehmen, sie aber während der Reaktion nicht verbrauchen.

Wir haben der Meinung Ausdruck gegeben, daß bei Drucken, die kleiner als der kritische sind, die Stoffe deshalb nicht reagieren, weil die in geringer Anzahl vorhandenen Reaktionszentren nicht imstande sind Reaktionsketten zu bilden. Es ließ sich deshalb erwarten, daß bei einer intensiven künstlichen Bildung von neuen Reaktionszentren die Phosphordämpfe mit Sauerstoff auch bei kleinen Drucken reagieren könnten. Und wirklich wurde von uns, als wir mittels eines kleinen Induktors durch das Gefäß A eine elektrische Entladung hindurchschickten, eine beträchtliche Erniedrigung des Sauerstoffdruckes beobachtet. Bei abgesperrtem Gefäß war binnen 20 Sekunden der Druck bis auf die Hälfte des kritischen Druckes gefallen. Eine weitere Erniedrigung des Druckes ließ sich in einem bedeutend größeren Zeitraum nicht mehr beobachten.

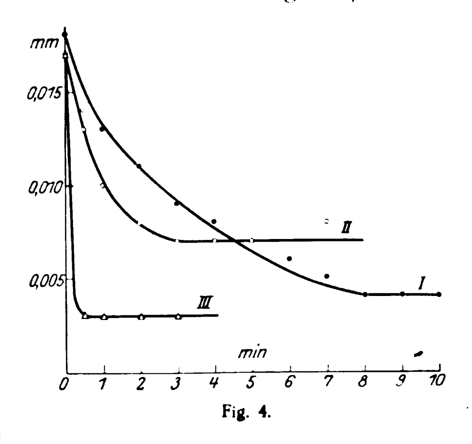


Fig. 4.

Wir versuchten ebenfalls die Bildung von neuen Reaktionszentren bei hohen Temperaturen zu beobachten, indem wir in A ein elektrisch geglühtes Platindrähtchen hineinbrachten. Es zeigte sich aber, daß das Platindrähtchen in den Phosphordämpfen selbst bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (Rotglut) sehr schnell verbrennt. Das Drähtchen wurde deshalb durch ein Wolframdrähtchen von 0,07 mm Durchmesser ersetzt. Auch hier wurde eine Verminderung des Druckes bis zu einem bestimmten konstanten Wert beobachtet (vgl. Fig. 4). Die Kurve I ent-

spricht einem Heizstrom von 0,62 Amp., II — 0,77 und III — 0,82 Amp. Es ist aber möglich, daß wir es im letzten Falle nicht mit einer Bildung von neuen Reaktionszentren, aber mit einer katalytischen Wirkung der Metalloberfläche zu tun haben.

Zusammenfassung.

1. In der vorliegenden Arbeit wird die Oxydation von Phosphordämpfen bei niedrigen Drucken beobachtet.

2. Es wird gezeigt, daß einem gegebenen Dampfdruck des Phosphors ein bestimmter kritischer Druck des Sauerstoffs entspricht, wobei bei niedrigeren Dampfdrucken keine Reaktion stattfindet.

3. Bei Drucken, die den kritischen übersteigen, wird die Reaktionsgeschwindigkeit nach der Länge der Reaktionszone gemessen.

4. Es wird gezeigt, daß eine Beimengung von Argon den kritischen Druck und die Lichtausbeute verkleinert.

5. Es wird bewiesen, daß bei einem künstlichen Ausbilden von neuen Reaktionszentren die Reaktion auch bei kleineren Drucken, als dem kritischen, möglich ist.

6. Es wird eingehender der Mechanismus besprochen, der die beobachteten Erscheinungen teilweise erklären könnte. Es muß aber betont werden, daß dieser Mechanismus nur als eine Arbeitshypothese gelten kann, die die weiteren Versuche berichtigen könnten.

Zum Schluß erlauben wir uns, Herrn N. Semenoff für sein reges Interesse und seine zahlreichen wertvollen Ratschläge, unseren innigsten Dank auszusprechen.

Leningrad, Physik.-Techn. Röntgeninstitut, August 1926.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie
und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.)

Das Weissenbergsche Röntgengoniometer.

Von **J. Böhm** in Berlin-Dahlem.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. August 1926.)

Es wird eine Ausführungsform des von K. Weissenberg vorgeschlagenen Röntgengoniometers angegeben und die Anwendung an einem Beispiel erläutert.

K. Weissenberg hat in Bd. 23, S. 229 dieser Zeitschrift eine Modifikation des Drehkristallverfahrens angegeben, die es ermöglicht, die bei diesem Verfahren auftretenden Schichtlinien gesondert bezüglich des Zustandekommens der einzelnen Interferenzflecke zu analysieren. Dies wird

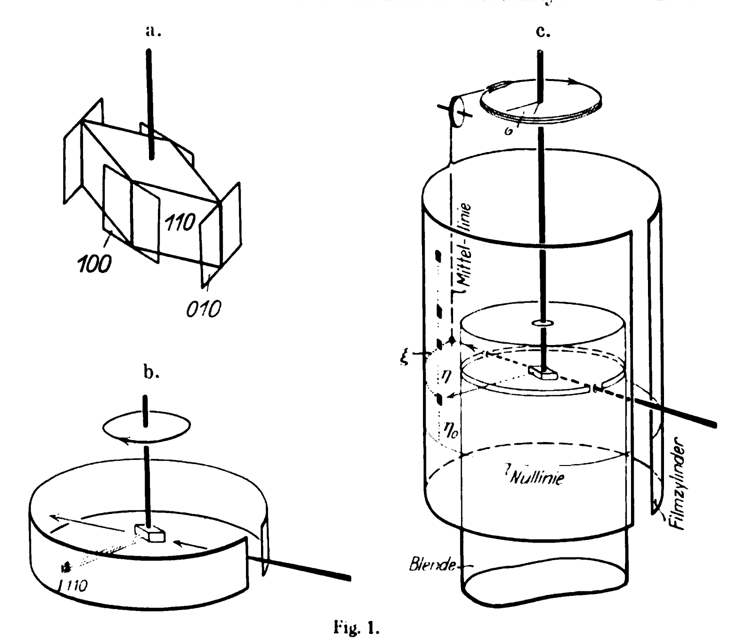


Fig. 1.

erreicht durch eine Registrierung der Aufeinanderfolge der Interferenzen vermittelst einer „mit der Kristalldrehung zwangsläufig gekoppelten Bewegung der Aufnahmevorrichtung“.

Das Prinzip und die Vorteile dieses Verfahrens mögen am c-Achsendiagramm eines rhombischen Kristalls (Fig. 1a) erläutert werden.

Beim gewöhnlichen Drehkristallverfahren (Fig. 1b) wird ein und derselbe Interferenzpunkt I der Netzebene (110) während einer Umdrehung

viermal nacheinander belichtet. Bewegt man den Filmzylinder während der Kristalldrehung in der in der Fig. 1c gezeichneten Weise, so kommen diese vier Interferenzen auf dem Filmzylinder nebeneinander zur Abbildung, und zwar liegen sie auf einer Geraden, die im Abstand ξ der Mittellinie des Films parallel läuft. Ihr gegenseitiger Abstand η liefert den Winkel σ, um den sich der Kristall zwischen zwei reflexionsfähigen Lagen der Netzebene (110) gedreht hat[1]). Der Abstand der ersten Interferenz von der Nullinie η_0 liefert den Winkelabstand der Ebene von der Ausgangsstellung des Kristalls.

In der Weissenbergschen Arbeit wird gezeigt, daß auf diese Weise der Kristall bezüglich aller seiner Netzebenen goniometrisch vermessen werden kann, indem alle Winkel gemessen werden können, welche je zwei beliebige Netzebenen miteinander bilden. Deshalb wurde das Instrument von Weissenberg ein Röntgengoniometer genannt.

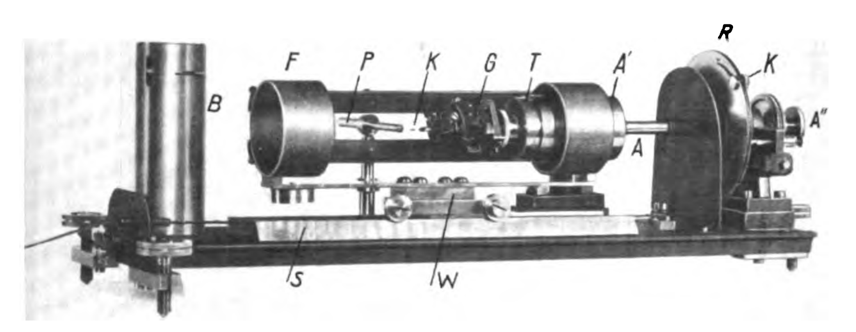


Fig. 2.

Die Überlegenheit der gewöhnlichen Drehkristallmethode gegenüber dem Debye-Scherrer-Verfahren besteht darin, daß zur Bestimmung der drei unbekannten Indizes (hkl) jeder Netzebene des Kristalls das Debye-Diagramm nur eine, das Drehkristall-(Schichtlinien-)Diagramm jedoch zwei Gleichungen (quadratische Form und Polanyi-Weissenbergsche Schichtlinienbeziehung) liefert; die von Weissenberg vorgeschlagene Modifikation des Drehkristallverfahrens schließlich liefert noch eine dritte Gleichung (Winkelmessung) und so eine eindeutige Bestimmung der drei Unbekannten (hkl).

Zur konstruktiven Ausführung habe ich die in Fig. 1c angedeutete Anordnung gewählt[2]). Fig. 2 zeigt das fertige Instrument. Der hori-

[1]) Das direkte Maß von σ bilden die später erwähnten Abstände ε.

[2]) Das Instrument kann vom Mechaniker des Instituts, Herrn H. Lütge, bezogen werden.

zontal gelagerte zylindrische Filmträger *F* wird vermittelst des Wagens *W* auf dem Schienenpaar *S* hin und her bewegt. Die Kopplung wurde so ausgeführt, daß einer Bewegung um 180 mm eine gleichzeitige Drehung des Kristallträgers *G* um 180°, also 1° Kristalldrehung = 1 mm Filmbewegung entspricht. Zu diesem Zweck sitzt auf der Achse *A* eine Rolle ***R***, deren Durchmesser auf einen solchen Betrag abgedreht wurde, daß von ihrem Umfang bei einer Umdrehung um 180° gerade 180 mm der zum Ziehen des Wagens benutzten Kette abrollen. Dieser Durchmesser hängt natürlich vom Profil der Rille und der Kette ab. Die Achse *A* trägt am andern Ende vermittelst eines trommelförmigen Zwischenstücks *T* einen Goniometerkopf *G* zum Justieren des Kristalls. Die Trommel *T* trägt eine Gradteilung und dient dazu, Goniometerkopf und Kristall um einen beliebigen Winkel gegen die Nullage der Achse *A* und damit auch gegen die Nullage des Filmzylinders zu verdrehen. *T* kann zu diesem Zweck vermittelst der Schraube *A''* gelöst werden.

Das hinter der Trommel *T* sichtbare vordere Achsenlager *A'* ist zum Träger der schlitzförmigen Schichtlinienblende *B* ausgebildet. *B* wird vor der Aufnahme über *A'* geschoben, das mit einer Längsteilung versehen ist, auf der man unmittelbar den vorberechneten Winkel $90 - \mu$ einstellen kann, unter dem die zu untersuchende Schichtlinie austritt.

Die Blende *P*, durch die der Primärstrahl eintritt, ist gegen die Achse des Apparates um Winkelbeträge bis zu 20° neigbar, für den Fall, daß sogenannte „schiefe" Aufnahmen herzustellen sind. Der Träger *F* des Filmzylinders hält den Film an allen vier Rändern festgespannt. Bei Verwendung der vorgesehenen Filmgröße 18 × 24 cm wird so eine gute Zylinderförmigkeit gewährleistet. Zum Lichtabschluß dient ein nicht abgebildetes Metallgehäuse. Der Antriebsmotor wird vermittelst der Kontakte *K* alle paar Minuten umgesteuert. Eine große Zahl von Hin- und Hergängen während der mehrere Stunden dauernden Aufnahme gleicht etwaige Unregelmäßigkeiten in der Intensität des primären Röntgenstrahls aus.

Fig. 3 zeigt oben den Äquator einer gewöhnlichen Drehaufnahme des rhombisch kristallisierenden Diaspor (*c*-Achse). Darunter ist dessen Auflösung vermittelst des Röntgengoniometers abgebildet. Man erkennt leicht die Gesetzmäßigkeiten, die ein solches Diagramm beherrschen.

Die Interferenzflecke ein und derselben Art liegen auf vertikalen Geraden übereinander, die Interferenzen höherer Ordnung ein und derselben Netzebene auf den schrägen Geraden, deren Neigungswinkel eine Kon-

stante des Apparates ist (tang ω = Radius von R / Radius von F). Man kann sofort das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Ordnungen ablesen und sehen, ob die betreffende Röntgenperiode normal ist oder nicht. So sind beispielsweise bei (100) die geraden Ordnungen stark,

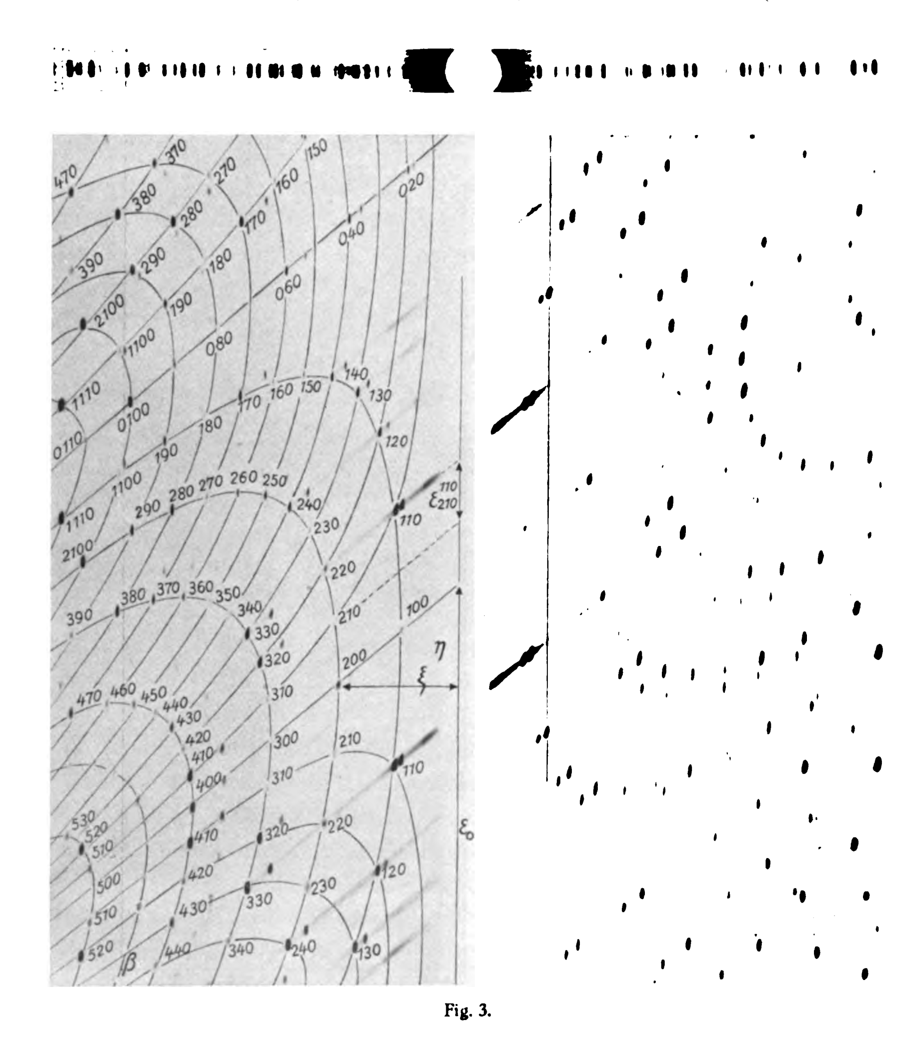


Fig. 3.

bei (110) umgekehrt die ungeraden Ordnungen, während bei (120) ein annähernd gleichmäßiger Abfall der Intensitäten statthat. Es ist also sozusagen eine ganze Serie von Braggschen Aufnahmen nebeneinander zur Abbildung gekommen.

Die Vermessung der Strecke $\varepsilon_0 = 90$ mm[1]) liefert beispielsweise die Anfangslage von (100) = 90°, die Messung der Längen ε den Winkel, den zwei Netzebenen miteinander bilden, z. B. $\varepsilon_{210}^{110} = 12$ mm den Winkel zwischen (110) und (210) = 12°. Der Braggsche Winkel ϑ kann sowohl quer wie längs des Films gemessen werden

$$\vartheta = \xi \frac{90}{\pi r_F} = \eta \frac{90}{\pi r_T}.$$

Die Interferenzen ordnen sich zu zweierlei Kurvenscharen $hn0$ und $nk0$, und zwar bleibt für jede Schar auf den einzelnen Kurven der eine der beiden[2]) Indizes h, k konstant, während n die Reihe der ganzen Zahlen durchläuft. Für die Fälle $h00$ und $0k0$ entarten die Kurven zu Geraden, Asymptoten der zugehörigen Kurvenscharen. Die β-Linien bilden ähnliche Kurven.

Von der Wiedergabe des Diagramms einer höheren Schichtlinie, etwa S_1, wird hier Abstand genommen; es treten ähnliche Kurvenscharen auf: $hn1$ bezw. $nk1$ (der dritte Index konstant = 1).

Bezüglich der genaueren Durchführung des obigen Beispiels muß auf eine demnächst in der Zeitschrift für Kristallographie erscheinende Arbeit verwiesen werden, bezüglich der Theorie der Methode auf die zitierte Arbeit von Weissenberg.

1) ε bezeichnet die Ordinaten im schiefwinkligen Koordinatensystem Mittellinie—schräge Geradenschar, η die Ordinaten im rechtwinkligen System Mittellinie—Nullinie.

2) Der dritte Index ist für das ganze Diagramm = 0.

Über das Absorptionsspektrum des Nickels.

Von **Kanakendu Majumdar** in Allahabad (Indien).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1926.)

Das Absorptionsspektrum des Nickels ist im Unterwasserfunken und im Ofen untersucht worden. Es zeigt sich, daß die Absorptionslinien von den drei tiefsten von Bechert und Sommer gefundenen Niveaus ausgehen.

Die Spektren aller Elemente der dritten Horizontalreihe des periodischen Systems sind analysiert und in Serien eingeordnet worden mit Ausnahme des Nickels [1]). Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um zu einer Analyse des Nickelspektrums zu gelangen.

Das Emissionsspektrum des Nickels ist von King [2]) im Ofen von $\lambda = 3000$ bis $\lambda = 6300$ Å untersucht und in verschiedene Temperaturklassen eingeordnet worden. Die Ausmessungen stammen von Exner und Haschek. Die einzigen vorhandenen Angaben über den Zeemaneffekt sind von Kent [3]), sie scheinen aber nicht sehr zuverlässig zu sein.

Es ist bekannt, daß das Studium der Absorptionsspektren der Elemente oft den Schlüssel zum Aufbau des Spektrums liefert. So erschienen bei den Elementen der ersten und zweiten Gruppe in der Absorption nur Linien der Hauptserie mit $1s$ und $1S$ als Ausgangsniveau; damit war auf einen Schlag durch diese Methode eine spezielle Liniengruppe ausgewählt.

Grotrian und Gieseler [4]) haben die Absorptionsspektren der Elemente der dritten Gruppe und von Sc, Ti, V, Cr, Mn und Fe im Ofen bei 2000° C untersucht. Ähnliche Versuche sind für Ni und Co von Angerer und Joos [5]) gemacht worden; ihre Arbeit scheint aber unvollständig zu sein.

Es hat sich aber jedenfalls gezeigt, daß hier die Ergebnisse nicht so einfach waren, wie man sie sich gewünscht hätte. Oft erscheinen in der Absorption ganze Liniengruppen statt einer oder zwei Gruppen, und es ist daher mit den Ergebnissen nichts anzufangen. Für dies Verhalten gibt es verschiedene Gründe. Bei den Alkalimetallen und den

---

1) Diese Arbeit ist vor einem Jahre ausgeführt worden; während ihrer Veröffentlichung erschien die Arbeit von Bechert und Sommer über die Einordnung der Nickellinien. Wir hielten die Veröffentlichung der Arbeit daraufhin zurück, um erst einen Vergleich mit der Arbeit von Bechert und Sommer durchzuführen.

2) King, Astrophys. Journ. **42**, 344, 1915.

3) Kent, Ebenda **13**, 290, 1901.

4) Grotrian und Gieseler, ZS. f. Phys. **25**, 342, 1924.

5) Angerer und Joos, Ann. d. Phys. **74**, 743, 1924.



alkalischen Erden ist der Energieunterschied zwischen dem Normalzustand und dem nächsten Niveau ($2p$) so groß, daß bei den Versuchstemperaturen praktisch alle Atome im Normalzustand sind. Dies ist bei den höheren Elementen nicht mehr möglich. Hier verliert der Begriff „Normalzustand“ oft seine Bedeutung, da es kein einzelnes Niveau gibt, dessen numerischer Wert die der übrigen weit hinter sich läßt. Andererseits folgt oft eng auf eine organisch untereinander verknüpfte Gruppe größter Terme eine weitere ebensolche Gruppe. Wir wollen diesen Punkt durch zwei Beispiele veranschaulichen.

1. Vanadium. Hier bilden die größten Terme F_1, F_2, F_3, F_4 eine Quartett-F-Gruppe mit den Schwingungsdifferenzen 137,4, 323,5 und 353,0. Die nächstgrößten Terme bilden eine Sextett-d-Gruppe. Der Unterschied zwischen $d_1^1 - F_2^1$ ist nur 2112,5.

Grotrian[1]) findet, daß alle Liniengruppen, die F- und d-Niveaus als Ausgangsniveaus haben, bei einer Temperatur von 2000° C gleich stark in Absorption erscheinen; es ist nicht möglich, die beiden Gruppen einzeln zu erhalten, weil man bei tieferen Temperaturen nicht genügend Dampf bekommt.

2. Eisen[2]). Nach Laporte bilden die größten Terme

a) eine Quintett-d^1-Gruppe,

b) eine Quintett-$\bar{f}^1$-Gruppe, $d_4^1 - f_5^1 = 6928$,

c) eine Triplett-F-Gruppe, $d_4^1 - F_4^1 = 11976$.

N. K. Sur findet bei seinen Untersuchungen mit dem Unterwasserfunken, die er im hiesigen Laboratorium ausführt, daß alle Linien, die die d^1 und f^1 als Ausgangsniveaus haben, als Absorptionslinien auftreten, und daß die beiden Gruppen sich nicht trennen lassen.

In diesen beiden Fällen müssen die Versuche bei Temperaturen zwischen 1500° C und 2000° C ausgeführt werden, da bei tieferen Temperaturen für Absorptionsmessungen nicht genügend Dampf vorhanden ist. Bei dieser hohen Temperatur können sich aber nicht alle Atome im theoretisch tiefsten Zustand befinden; da der Energieunterschied klein ist, muß sich ein erheblicher Bruchteil in den nächst höheren Zuständen befinden. Beim Eisen und einigen anderen Metallen ist der Übergang zwischen diesen benachbarten Niveaus durch das Auswahlprinzip verwehrt (d. h. der Übergang $d^1 - \bar{f}^1$ ist nach Laporte verboten); daher bleibt die zweite Gruppe von Niveaus, wenn sie erst einmal erreicht ist, ziemlich lange Zeit im metastabilen Zustande bestehen.

---

[1]) Grotrian, l. c.
[2]) Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 168, 1924.

*

Alle diese Bemerkungen lassen sich auch auf Nickel anwenden, dessen Absorptionsspektrum im hiesigen Institut nach zwei verschiedenen Methoden untersucht worden ist. Zunächst im Achesonschen Graphitofen dieses Laboratoriums zwischen $T = 1500^0$ C und 2000^0 C. Da sich gegen alle Erwartung der Charakter des Spektrums nicht viel mit der Temperatur ändert, werden nur die Ergebnisse bei 2000^0 angegeben.

Zweitens wurde das Spektrum nach der Methode des Unterwasserfunkens untersucht. N. K. Sur hat gezeigt, daß der Funke eines hochfrequenten Schwingungskreises zwischen Metallelektroden, die in destilliertes Wasser tauchen, unter geeigneten Bedingungen ein sehr gutes kontinuierliches Spektrum gibt, das von den Absorptionslinien des Metalls durchsetzt wird. Wegen ihrer außerordentlichen Einfachheit wurde

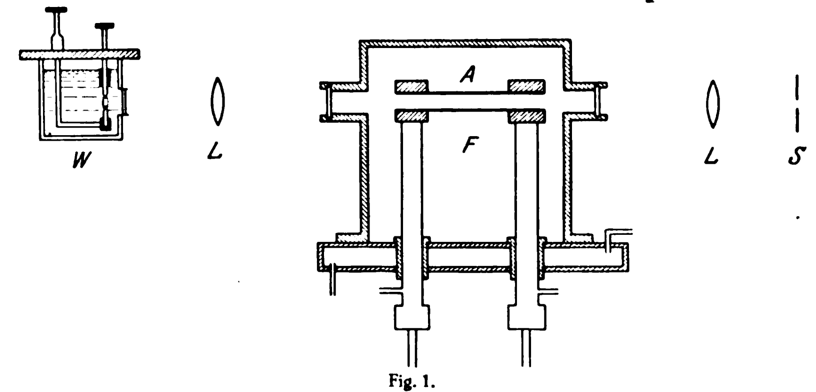


Fig. 1.
W Unterwasserfunken. Wurde er als Quelle für kontinuierliches Licht benutzt, so wurden Aluminium-Elektroden verwandt. Zur Erlangung des Ni-Absorptionsspektrums (im Unterwasserfunken) wurden flache Nickelelektroden genommen und der Ofen wurde nicht benutzt. *F* Achesonscher Graphitofen. *A* Graphitrohr. *LL* Quarzkondensationslinsen. *S* Schlitz des Konkavgitters.

auch diese Methode versucht; die mit ihr in Absorption erhaltenen Linien sind in der Spalte „Bemerkungen“ der Tabelle 1 mit „*W*“ bezeichnet. Linien, die im Ofen gefunden wurden, sind mit „*F*“ bezeichnet. Die Wellenlängen sind nach den Daten von Exner und Haschek in internationale Einheiten umgerechnet worden; Temperaturklasse und Intensität sind von King übernommen.

Das Spektrum wurde mit einem Konkavgitter von 1,5 m Radius aufgenommen. Die Anordnung ist in Fig. 1 schematisch wiedergegeben. Beide Methoden sind an anderem Orte ausführlich besprochen. (Vgl. die Arbeit von N. K. Sur[1]).

[1]) Sur, Phil. Mag. **1**, 433—450, 1926; Sur und Majumdar, Phil. Mag. **1**, 451—462, 1926.

Tabelle 1.
Absorptionslinien des Nickels im Ofen und im Unterwasserfunken.

Wellenlänge (I. Å.)	Wellenzahl (Vakuum)	Serienbezeichnung (Bechert und Sommer)	Intensität und Klasse (King)	Bemerkungen
3858,36	25 910,42	$\bar{D}_2^1 - \bar{f}_3^{1a}$	40 *r* II	*W*
3807,20	26 258,58	$\bar{D}_2^1 - d_3^1$	30 *r* II	*W*
3783,57	26 422,59	$\bar{D}_2^1 - \bar{f}_3^1$	30 *r* II	*W* und *F*
3775,60	26 478,35	$D_2^1 - d_2^1$	30 *r* II	*W*
3736,83	26 753,07	$\bar{D}_2^1 - \bar{f}_2^1$	15 *R* II	*W* und *F*
3619,37	27 621,26	$\bar{D}_2^1 - \bar{F}_3^1$	150 *R* II	*W* und *F*
3612,75	27 671,85	$f_2^1 - d_2^1$	30 *R* II	*W*
3610,46	27 689,40	$d_2^1 - \bar{p}_2^1$	60 *R* II	*W*
3571,87	27 988,55	$f_2^1 - \bar{f}_3^{1a}$	50 *R* II	*W* und *F*
3566,36	28 031,86	$\bar{D}_2^1 - D_2^1$	100 *R* II	*W* und *F*
3524,53	28 364,53	$\bar{d}_3^1 - \bar{p}_2^1$	200 *R* II	*W* und *F*
3515,06	28 440,92	$\bar{d}_2^1 - f_3^{1a}$	150 *R* II	*W*
3510,37	28 478,91	$\bar{d}_1^1 - p_0^1$	80 *R* II	*W*
3500,87	28 556,17	$f_3^1 - d_3^1$	25 *R* II	*W*
3492,96	28 620,82	$\bar{d}_2^1 - \bar{p}_1^1$	150 *R* II	*W*
3483,83	28 695,89	$f_2^1 - d_1^1$	25 *R* II	*W* (?)
3472,56	28 788,99	$\bar{d}_2^1 - d_3^1$	70 *R* II	*W*
3461,65	28 879,70	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_4^1$	125 *R* II	*W*
3458,45	28 906,41	$\bar{d}_1^1 - \bar{f}_2^{1a}$	125 *R* II	*W*
3452,87	28 953,12	$\bar{d}_2^1 - \bar{f}_3^1$	40 *R* II	*W*
3446,26	29 008,71	$\bar{d}_2^1 - d_2^1$	100 *R* II	*W*
3437,31	29 084,22	$f_4^1 - \bar{f}_4^1$	30 *R* II	*W*
3433,60	29 115,64	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_3^{1a}$	70 *R* II	*W*
3423,73	29 199,55	$\bar{d}_1^1 - d_1^1$	50 *R* II	*W*
3414,77	29 276,15	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_4^{1a}$	150 *R* II	*W* und *F*, nicht aufgelöst
3413,98	29 282,91	$\bar{d}_2^1 - \bar{f}_2^1$	12 *R* II	
3392,96	29 464,37	$\bar{d}_3^1 - d_3^1$	100 *R* II	*W* und *F*
3391,06	29 480,87	$f_4^1 - \bar{f}_4^{1a}$	50 *R* II	*W* und *F*
3380,87	29 569,70	$f_2^1 - g_3^1$	15 *r* II	*W* und *F*, nicht aufgelöst
3380,57	29 572,32	$\bar{D}_2^1 - \bar{P}_1^1$	80 *R* II	
3374,28	29 627,43	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_3^1$	15 *r* II	*F*
3372,05	29 647,02	$f_3^1 - g_4^1$	15 *r* II	*F* (?)
3369,57	29 668,93	$f_4^1 - d_3^1$	80 *R* II	*W* und *F*
3366,18	29 698,80	$f_3^1 - \bar{F}_3^1$	20 *R* II	*W*, nicht aufgelöst
3365,78	29 702,33	$\bar{D}_2^1 - \bar{f}_3^2$	15 *r* II	
3361,61	29 739,16	$\bar{d}_2^1 - \bar{f}_2^{1a}$	20 *R* II	*W* und *F*
3320,28	30 109,33	$f_3^1 - D_2^1$	20 *R* II	*W*
3315,68	30 151,09	$\bar{d}_2^1 - \bar{F}_3^1$	30 *R* II	*W* und *F*
3243,07	30 826,14	$\bar{d}_3^1 - \bar{F}_3^1$	25 *R* II	*W*
3232,93	30 922,80	$f_4^1 - g_5^1$	25 *r* II	*W*

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Wellenlänge (I. Å.)	Wellenzahl (Vakuum)	Serienbezeichnung (Bechert und Sommer)	Intensität und Klasse (King)	Bemerkungen
3197,09	31 269,44	$\bar{d}_1^1 - \bar{P}_1^1$	10 *r* II	*W*
3134,09	31 897,93	$\bar{d}_1^1 - \bar{f}_2^2$	60 *R* II	*W*
3101,55	32 232,59	$\bar{d}_2^1 - \bar{f}_3^2$	100 *R* II	*W*
3064,63	32 620,90	$\bar{d}_2^1 - \bar{d}_3^2$	25 *R* II	*W* und *F*
3057,64	32 695,45	$\bar{d}_1^1 - d_1^2$	50 *R* II	*W* und *F*
3054,30	32 731,19	$\bar{d}_2^1 - \bar{f}_2^2$	50 *R* II	*W* und *F*
3050,80	32 768,83	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_4^2$	100 *R* II	*W* und *F*
3037,92	32 907,73	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_3^2$	60 *R* II	*W* und *F*
3031,86	32 973,48	$f_4^1 - \bar{f}_4^2$	10 *r* II	*W*
3019,16	33 112,14	$f_4^1 - \bar{f}_3^2$	20 *R* II	*W* und *F*
3011,99	33 191,06	$\bar{D}_2^1 - D_2^2$	70 *R* II	*W* und *F*
3003,58	33 283,96	$\bar{d}_2^1 - d_2^2$	60 *R* II	*W* und *F*
3002,46	33 296,38	$\bar{d}_3^1 - d_3^2$	100 *R* II	*W* und *F*
2994,46	33 385,31	$\bar{d}_3^1 - G_4^1$	25 *R* II	*W* und *F*
2992,59	33 406,16	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_2^2$	25 *R* II	W
2984,16	33 500,50	$f_4^1 - d_3^2$	12 *r* II	*W* und *F*
2981,68	33 528,36	$\bar{d}_2^1 - d_1^2$	20 *R* II	*W*

Wellenlänge (I. Å.)	Wellenzahl (Vakuum)	Serienbezeichnung (Bechert und Sommer)	Intensität (Exner und Haschek)	Bemerkungen
2943,95	33 958,04	$\bar{d}_3^1 - d_1^2$	6	*W*
2849,82	35 079,59		1	*W*
2821,31	35 434,11	$\bar{d}_3^1 - \bar{F}_3^2$	4	*W*
2814,37	35 521,45		2	*W* und *F*
2812,39	35 546,46		1	*W*
2802,29 [1])	35 674,66		2	*W* und *F*
2798,68	35 720,66	$d_2^1 - D_2^2$	3	*W* und *F*
2794,83 [2])	35 769,86		1	*W* und *F*
2535,97	39 420,83		1	*F*
2524,21	39 604,43	$\bar{d}_2^1 - b_2'$	1	*W*
2510,90	39 814,31		2	*W*
2492,18	40 113,44		1	*W* und *F*
2491,20	40 129,22		1	*W*
2454,03	40 737,01	$f_2^1 - m_2'$	1	*W*
2441,68	40 943,00	$d_1^1 - k_2'$	2	*W*

[1]) Wellenlänge zweifelhaft.

[2]) Exner und Haschek verzeichnen diese Linie nur im Funken und nicht im Bogen. Aber wir haben diese Linie als Absorptionslinie sowohl im Unterwasserfunken wie im Ofen gefunden.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Wellenlänge (I. Å.)	Wellenzahl (Vakuum)	Serienbezeichnung (Bechert und Sommer)	Intensität (Exner und Haschek)	Bemerkungen
2424,08	41 240,17	$\bar{d}_1^1 - m'_2$	1	W
2419,36	41 320,61	$f_3^1 - k'_2$	1	W
2416,18	41 375,14		2	W
2412,72	41 434,46	$f_3^1 - l'_3$	1	W
2407,28	41 528,06		1	W
2401,87	41 621,58	$f_3^1 - m'_2$	1	W
2394,58	41 748,25		2	W
2386,62	41 887,45	$\bar{d}_2^1 - l'_3$	1	W
2345,52	42 621,38	$f_4^1 - e'_4$	2 R	W
2320,11	43 088,22	$f_4^1 - n'_5$	4 R	W
2312,35	43 232,77	$f_3^1 - \bar{f}_3^3$	3 R	W
2311,01	43 257,83	$f_4^1 - \bar{f}_4^3$	3 R	W
2297,53	43 511,55		1	
2290,05	43 653,63	$\bar{d}_2^1 - t'_2$	1	
2253,90	44 353,77		1	W, nicht aufgelöst
2253,68	44 358,09		1	

Analyse der Tabelle 1. Ganz vor kurzem haben Bechert und Sommer[1]) eine Arbeit veröffentlicht, in der die Serieneinordnung des Nickelbogenspektrums entwickelt wird. Aus dem Vergleich der Ergebnisse der Absorptionsversuche des Verfassers mit ihrer Arbeit ergibt sich, daß die zu den folgenden Kombinationen gehörenden Linien in der Absorption gefunden werden.

a) Linien, die die Terme f^1 des Triplettsystems zum Ausgangsniveau haben:

1. $f^1 d^1$ — vier Linien in Absorption mit Unterwasserfunken gefunden,
2. $f^1 d^2$ — eine Linie " " " " "
3. $f^1 \bar{f}^{1a}$ — zwei Linien " " " " "
4. $f^1 \bar{f}^1$ — eine Linie " " " " "
5. $f^1 \bar{f}^2$ — zwei Linien " " " " "
6. $f^1 \bar{f}^3$ — zwei Linien " " " " "
7. $f^1 g^1$ — drei Linien " " " " "
8. $f^1 \bar{F}^1$ — eine Linie " " " " "
9. $f^1 D^1$ — eine Linie " " " " "
10. $f^1 m'$ — zwei Linien " " " " "
11. $f^1 k'$ — eine Linie " " " " "
12 $f^1 l'$ — eine Linie " " " " "
13. $f^1 n'$ — eine Linie " " " " "

[1]) Bechert und Sommer, Ann. d. Phys. 77, 351—371 und 537—559, 1925.

b) Linien, die die Terme $\bar{d}^1$ des Triplettsystems zum Ausgangsniveau haben:

1. $\bar{d}^1 \bar{p}^1$ — vier Linien in Absorption mit Unterwasserfunken gefunden,
2. $\bar{d}^1 d^1$ — vier Linien „ „ „ „ „
3. $\bar{d}^1 d^2$ — fünf Linien „ „ „ „ „
4. $\bar{d}^1 \bar{d}^2$ — eine Linie „ „ „ „ „
5. $\bar{d}^1 \bar{f}^1$ — vier Linien „ „ „ „ „
6. $\bar{d}^1 \bar{f}^{1a}$ — fünf Linien „ „ „ „ „
7. $\bar{d}^1 f^2$ — sechs Linien „ „ „ „ „
8. $\bar{d}^1 \bar{F}^1$ — zwei Linien „ „ „ „ „
9. $\bar{d}^1 \bar{F}^2$ — eine Linie „ „ „ „ „
10. $\bar{d}^1 \bar{p}^1$ — eine Linie „ „ „ „ „
11. $\bar{d}^1 D^2$ — eine Linie „ „ „ „ „
12. $\bar{d}^1 \bar{G}^1$ — eine Linie „ „ „ „ „
13. $\bar{d}^1 b'$ — eine Linie „ „ „ „ „
14. $\bar{d}^1 k'$ — eine Linie „ „ „ „ „
15. $\bar{d}^1 l'$ — eine Linie „ „ „ „ „
16. $\bar{d}^1 m'$ — eine Linie „ „ „ „ „
17. $\bar{d}^1 t'$ — eine Linie „ „ „ „ „

c) Linien, die die Terme $\bar{D}^1_2$ des Einfachliniensystems als Ausgangsniveau haben:

1. $\bar{D}^1 d^1$ — zwei Linien in Absorption mit Unterwasserfunken gefunden,
2. $\bar{D}^1 \bar{f}^1$ — zwei Linien „ „ „ „ „
3. $\bar{D}^1 \bar{f}^2$ — eine ? Linie „ „ „ „ „
4. $\bar{D}^1 \bar{f}^{1a}$ — eine Linie „ „ „ „ „
5. $\bar{D}^1 \bar{p}^1$ — eine Linie „ „ „ „ „
6. $\bar{D}^1 D^1$ — eine Linie „ „ „ „ „
7. $\bar{D}^1 D^2$ — eine Linie „ „ „ „ „
8. $\bar{D}^1 \bar{F}^1$ — eine Linie „ „ „ „ „

Eine graphische Darstellung der verschiedenen Kombinationen und Interkombinationslinien des Nickelbogenspektrums folgt. Die verschiedenen Terme, gestrichene wie ungestrichene, die Bechert und Sommer gefunden haben, sind in das Diagramm eingezeichnet. Der Term $\bar{f}^{1a}$ ist ein „partiell verkehrter“ Term“.

Diskussion der Ergebnisse. Nach der Einordnung von Bechert und Sommer besteht das Ni I-Spektrum aus zwei Reihen von Grundniveaus, nämlich f^1 und $\bar{d}^1$, die beide zum Triplettsystem gehören. Diese Niveaus liegen dicht beieinander, wie Tabelle 2 zeigt, in der die relativen Werte der Terme angeben sind:

Tabelle 1 ergibt bei der Durchsicht, daß die Linien, die beim Unterwasserfunken in der Absorption erscheinen, in der Hauptsache von den beiden Niveaus f^1 und $\bar{d}^1$ ausgehen; zehn starke Linien, die zum

Niveau $\overline{D}_2^1$ gehören, erscheinen in der Umkehr. Aus dem Vergleich der Ergebnisse aus den Absorptionsversuchen von Angerer und Joos und denen des Verfassers findet sich, daß bei der Temperatur des elektrischen

Tabelle 2.

f_4^1	0	$\overline{d}^1$	1713,11
d_3^1	204,82	$\underline{f}_2^1$	2216,55
d_2^1	879,82	$\overline{D}_2^1$	3409,95
f_3^1	1332,15		

Ofens, die zum Erlangen zur Absorption genügender Dampfdichten notwendig war, Linien, die zu allen diesen drei Niveaus gehören, gleichzeitig in Absorption erscheinen, weil ihre Niveaus sehr dicht beiein-

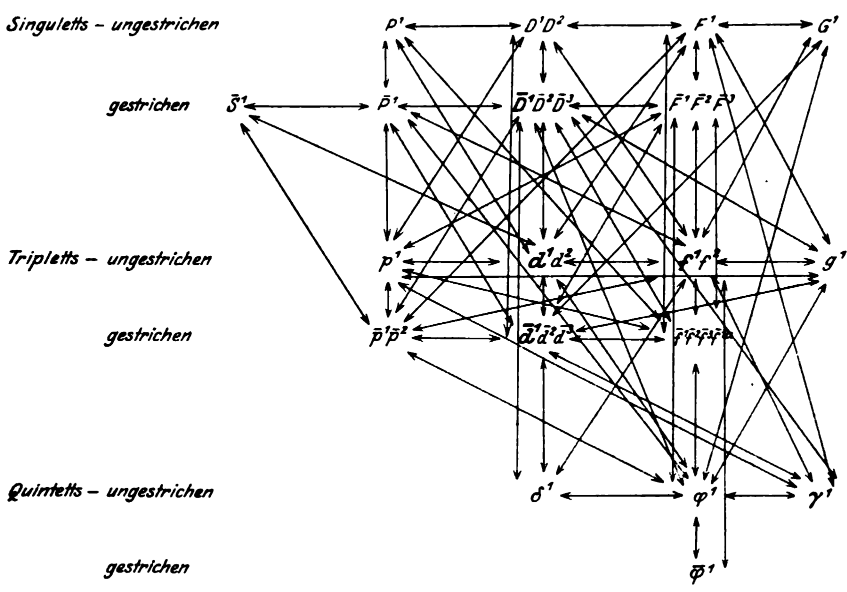


Fig. 2. Schema des Nickelspektrums.

ander liegen. Daß dies bei Kobalt der Fall ist, haben Sur und der Verfasser [1]) gezeigt. Die meisten Kobaltlinien, die im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von ungefähr 1950° C in der Umkehr erscheinen, gehören den beiden dicht benachbarten Niveaus f^1 und f^2 an; die Diffe-

[1]) Sur und Majumdar, Phil. Mag. 1, 451, 1926.

renz der beiden Termwerte beträgt 3500^{-1} cm. Es ist also bei Elementen, die wie Nickel und Kobalt hohe Temperaturen zur Erzeugung genügender Dampfdichten erfordern, nicht möglich, Linien zu trennen, die dicht benachbarten Niveaus zugeordnet sind, jedenfalls innerhalb der bisher untersuchten Teile des Spektrums; dagegen ist es bei Elementen wie Kalium oder Natrium leicht, durch Absorptionsversuche die Linien herauszutrennen, die zur Hauptserie gehören. Aber bei Temperaturen, die wesentlich höher liegen als die, bei der die Linien der Hauptserie in Absorption erscheinen, erscheinen die Linien der Nebenserien der Alkalimetalle in der Umkehr. Daraus folgt, daß für Metalle, deren Schmelzpunkt hoch liegt und die erst bei hohen Temperaturen einen zur Untersuchung des Absorptionsspektrums genügenden Dampfdruck haben, die Methode des Unterwasserfunkens ebensogut brauchbar ist wie die des elektrischen Ofens; hier liegt sogar der Vorteil deutlich auf Seiten der ersten Methode wegen ihrer Einfachheit.

In diesem Zusammenhang sei auch erwähnt, daß bei Elementen wie Wismuth, deren Dampf selbst bei Temperaturen von 2000° C mehratomig ist, der Unterwasserfunken einen brauchbaren Weg liefert, die von den tieferen Niveaus ausgehenden Linien des Bogenspektrums von den übrigen Linien zu trennen, während die gewöhnliche Methode in einzelnen Gebieten ein dem Linienspektrum überlagertes Bandenspektrum gibt, was die Unterscheidung von Linien und Banden sehr schwierig gestaltet.

Es muß hier auch gesagt werden, daß der Schluß von Bechert und Sommer, die Terme f^1 und $\bar{d}^1$, die zum Triplettsystem gehören, seien die Grundterme des Ni I-Spektrums, mit den Experimenten von Gerlach über die Richtungsquantelung des Ni-Atoms nicht im Einklang stehen. Aus den Absorptionsversuchen von Angerer und Joos und vom Verfasser läßt sich nur schließen, daß diese beiden Niveaus die höchsten innerhalb des bisher untersuchten Spektralgebietes sind; es können aber noch höhere Niveaus im Flußspat- oder Schumanngebiet liegen. So zeigen die Absorptionsversuche von Mc Lennan und Mc Aulay [1]) an Eisen im Flußspatgebiet, daß die in diesem Gebiet liegenden Absorptionslinien in das von Laporte [2]) stammende Schema des Eisenbogenspektrums nicht passen, und Sur [3]) hat aus astrophysikalischen Daten

---

[1]) Mc Lennan und Mc Auley, Trans. Roy. Soc. Canada, Sec. 3, **19**, 89, 1925.
[2]) Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924 und **26**, 1 1924.
[3]) Sur, Nature, 13. März, S. 380, 1926.

nachgewiesen, daß sich die von den Laporteschen Grundniveaus ausgehenden Linien des Eisens wie Linien von Nebenserien verhalten. Die Frage nach dem Fundamentalniveau des Nickelatoms läßt sich nur entscheiden, wenn mehr experimentelles Material über das weit im Ultravioletten liegende Gebiet vorliegt.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. M. N. Saha für die Leitung dieser Arbeit und für sein reges Interesse meinen besten Dank aussprechen.

Universität von Allahabad, Indien.

Über das Bogenspektrum des Kupfers.

Von **Pratap Kischen Kichlu** in Allahabad (Indien).

(Eingegangen am 17. Juni 1926.)

Das Bogenspektrum des Kupfers wurde unter Verwendung verschiedener Erregungsarten mit einem großen Hilgerschen E. I.-Quarzspektrographen untersucht. Im Starkstrombogen wurden viele neue Linien gefunden; von diesen konnten einige verbotenen Übergängen und höheren Rydbergserien zugeordnet werden. Die scharfe und diffuse Dublettserie sind bis zum siebenten oder achten Gliede verfolgt worden, und es ist wahrscheinlich gemacht, daß einige der gefundenen Linien der Hauptserie angehören. Die zu den s_1-, d_2- und d_3-Grundniveaus gehörenden Linien sind tabelliert worden.

Die Serieneinordnung der Linien des Kupfer-Bogenspektrums ist allen Versuchen zum Trotz bisher nicht gelungen. Der Stand der Dinge vor vier Jahren ist von Fowler in seinem Bericht über „Series in Line Spectra" zusammengefaßt worden. Die Gesamtzahl der ausgemessenen Kupferlinien beträgt über 400, von denen aber nur 30 in der Fowlerschen Einordnungstabelle vorkommen. Das Buch von Paschen und Götze enthält fast genau die gleiche Tabelle.

Seit der Veröffentlichung des Fowlerschen Berichts sind die folgenden ausführlichen Untersuchungen des Kupferspektrums (zum Teil mit dem Ziele der Serieneinordnung) ausgeführt worden: Die Unterwasserfunkenmethode benutzten L. und E. Bloch[1]) und Hulburt[2]); Zumstein[3]) führte Untersuchungen im Ofen aus, MacLennan[4]) und seine Schüler erforschten das Flußspatgebiet, und Shenstone[5]) benutzte verschiedene Erregungsmethoden. Verfasser hat ebenfalls sowohl das Spektrum des Unterwasserfunkens in verschiedenen Stadien wie auch das gewöhnliche Emissionsspektrum bei verschiedenen Erregungsarten untersucht; über diese Untersuchungen soll im folgenden berichtet werden. Die Arbeit ist gleichzeitig mit der von Shenstone ausgeführt worden, so daß viele Ergebnisse beiden Arbeiten gemeinsam sind.

Gegenwärtiger Stand unserer Kenntnisse über die Serieneinordnung. Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse vom Kupfer-

[1]) L. und E. Bloch, Journ. de phys. **3**, 309, 1922.
[2]) E. O. Hulburt, Phys. Rev. **24**, 129, 1924.
[3]) Zumstein, Ebenda **25**, 523, 1925.
[4]) MacLennan, Proc. Roy. Soc. London **108**, 571, 1925.
[5]) Shenstone, Phil. Mag. **49**, 951, 1925.



spektrum läßt sich folgendermaßen zusammenfassen. Eine Anzahl von Linien zeigt alkaliähnliche Struktur; sie bestehen aus Dubletts, die von einem s-Grundterm ausgehen, und einer p, d, f-Folge von Dubletts. Fowler und Paschen geben etwa drei bis vier Glieder der scharfen und diffusen Nebenserie und ein Glied der Bergmannserie. Von der Hauptserie ist nur das erste Glied mit Sicherheit bekannt.

Man sieht also, daß der größte Teil der Kupferlinien in diesem Schema nicht unterzubringen ist; zu ihm gehört auch das starke Triplett im Gelbgrünen, $\lambda = 5700$, 5732 und 5105, das der Kupferflamme die charakteristische grüne Färbung verleiht. Die Wellenzahlen der ersten beiden sind um 248,42 voneinander verschieden, was gleich $2\,p_1 - 2\,p_2$ ist, weswegen ihre Termdarstellung folgendermaßen aussehen muß:

$$\lambda = 5700, \qquad x - 2\,p_2,$$
$$\lambda = 5732, \qquad x - 2\,p_1.$$

Runge und Paschen und später Hartmann und Lüttig[1]) haben aus Untersuchungen am Zeemaneffekt geschlossen, daß x sich wie ein Dublett-d_2-Term verhält. Der Wert von d_2 ergibt sich zu 49062,6. Hier ist aber die Linie $\lambda = 5105$ noch nicht untergebracht. Eine Untersuchung des Zeemaneffektes ergab, daß sie der Kombination $p_2\,d_3$ entspricht. Wir erhalten damit ein d_3-Niveau gleich 51 105.

So haben wir also jetzt außer dem Grundniveau $1\,s$ gleich 62 308 ein verkehrtes d-Niveau ($d_2 = 49\,063$, $d_3 = 51\,105$), (verkehrt, weil $d_3 > d_2$), die als metastabile Niveaus angesehen werden können[2]). Shenstone und andere Autoren haben gezeigt, daß von diesen Niveaus eine große Zahl starker Linien ausgehen. Diese verkehrten d-Niveaus sind ein Charakteristikum des Zinkspektrums[3]), und Bohr hat dafür eine Erklärung auf Grund seiner Vorstellungen vom Bau des Cu-Atoms vorgeschlagen. In den folgenden Tabellen stelle ich diejenigen Linien zusammen, die bekannten Niveaus zugeschrieben werden. Die Tabellen 1 und 2 enthalten eine

[1]) Zitiert bei Lüttig, Ann. d. Phys. **38**, 31, 1912.

[2]) Die Bezeichnung „metastabile Niveaus" wird in einem anderen Sinne gebraucht als „höheres angeregtes Niveau", aber ich habe nirgends den Unterschied klar ausgedrückt gefunden. Terme wie $2\,s$, $2\,p_1$, $2\,p_2 \ldots$, die nach dem Auswahlprinzip in ein tieferes Endniveau $1\,s$ zurückkehren können, sind angeregte höhere Niveaus. Aber ein Übergang wie $d \longrightarrow s$ ist nach dem Auswahlprinzip verboten, weswegen die d-Zustände, wenn sie einmal gebildet sind, ziemlich lange stabil bleiben werden, weil es kein stabileres tieferes Niveau gibt, in das sie übergehen können. Solche Zustände können als metastabile Zustände bezeichnet werden.

[3]) Vgl. G. v. Salis, Ann. d. Phys. **76**, 145, 1925. N. Bohr, ebenda **71**, 1923.

ausführliche Liste der scharfen und diffusen Serie. Wie schon erwähnt wurde, hat Fowler nur die ersten drei bis vier Glieder angegeben; Hicks hat sieben bis acht für jede gegeben, aber einige seiner höheren Glieder sind nicht richtig. Die hier gegebene Tabelle ist wahrscheinlich die bisher vollständigste.

Wie Saha[1]) betont hat, erscheinen die höheren Glieder der Rydbergserien nur unter besonderen Umständen. Die Erregung darf nicht so schwach sein, daß höhere Glieder nicht angeregt werden, andererseits darf sie nicht so stark sein, daß ein größerer Prozentsatz ionisiert wird. Es scheint, als ob ein stark belasteter Bogen mit niedriger Spannung zur

Tabelle 1. Scharfe Serie, $2p_{1,2} - ms$, $2p_2 = 31\,524{,}4$, $2p_1 = 31\,772{,}8$.

λ, Int.	ν	$\Delta\nu$	m	ms	
— 3247,55 — 3273,94	— 30 783,6 — 535,2	248,4	(1)	62 308,0	
8092,76 (10) 7933,19 (10)	12 353,3 601,8	248,5	(2)	19 171,1	
4530,84 (6 r) 4480,38 (6 r)	22 064,8 313,5	248,7	(3)	9 459,5	
3861,75 (3 n) 3825,05 (3)	25 887,7 26 136,1	248,4	(4)	5 636,7	
3598,01 (2 u) 3566,14 (1 u)	27 785,2 28 033,5	248,3	(5)	3 739,2	
3463,5 (1 u) 3433,98 (1)	28 864,3 29 112,3	248,0	(6)	2 660,1	K
3384,81 (2 u) 3356,7 (0)	29 535,2 29 783		(7)	1 989,2	K
3335,23 3307,95	29 973 (?) 30 221,5		(8)	1 550,9	K

Anmerkung: Die mit „K" bezeichneten Linien sind von mir identifiziert. Die Linie 3356,7 erscheint im Starkstrombogen. $\lambda = 3335{,}23$ wird durch eine starke Linie anderen Ursprungs verdeckt; ebenso $\lambda = 3307{,}95$.

[1]) Saha, Journ. Ind. Chem. Soc. **2**, 50, 1925. Vgl. auch Fukuda, Jap. Journ. **3**, 426, 1924, der verbotene Linien und höhere Rydbergglieder im Starkstrombogen findet. Saunders bemerkt 1920 (Astrophys. Journ. **52**, 268, 1920): „Diese Serie $1p - ms$ des Calciums ist von mittlerer Stärke, aber ihre höheren Glieder nehmen sehr rasch ab und werden in Luftbogen diffus. Man braucht eine lange Säule leuchtenden Dampfes bei niederem Druck, um die neuen Linien zu erhalten (Linien höherer Rydbergfolgen)." Das gleiche Ergebnis fanden Whiddington und später Gieseler und Grotrian beim Elektronenstoß (ZS. f. Phys. **34**, 374, 1925, hier findet sich auch der Hinweis auf die Arbeiten von Fukuda und Whiddington).

Tabelle 2. Diffuse Serie, $2p_{1,2} - md_{2,3}$.

λ, Int.	ν	Δν	m	md', d	
5220,04 (6)	19 151,6			12 372,8	
18,17 (10)	158,5	6,9	(2)	12 365,9	
5153,23 (8 n)	19 399,9	248,3			
4063,30 (4 n)	24 603,6	3,7		6 920,8	
62,69 (6 n)	607,3		(3)	6 917,1	
4022,67 (6 n)	24 852,1	248,5			
—	—		(4)		
3687,5 (3 n)	27 111,0			4 413,4	
3654,3 (3 n)	27 357,3				
—	—		(5)		
3512,12 (4 u)	28 464,7			3 059,7	K
3481,9 (1 u)	28 711,8				
—	—		(6)		
3413,34 (2)	29 288,4			2 236,0	K
3384,82 (3)	29 535,2				
—	—		(7)		
3351,23	29 831,2			1 693,2	K [1])
3323,6	3 007,9 [2])				
—	—		(8)		
3311,0	30 193,7			1 330,7	K
3287,3 (?)	30 441 (?)				

Anregung der höheren Glieder am günstigsten ist. Auf diesem Wege hat im hiesigen Institut N. K. Sur die $2s - mp$- und $2x - mp$-Serien des Bleies erhalten, und Verfasser hat bei der Prüfung der erreichbaren Kupferdaten gefunden, daß diese höheren Glieder nur von den Forschern angegeben sind, die, wie Aretz und Huppers, einen stark belasteten Bogen benutzt haben.

Tabelle 3 enthält alle die Linien, die als Grundniveau $1s$, $3d_3$ oder $3d_2$ haben. Wo es möglich war, sind die inneren Quantenzahlen und die Art des neuen Terms angegeben.

Bemerkungen zu Tabelle 3:

Der untere Index eines Terms bezeichnet immer seine innere Quantenzahl.

6 und 7. Sie bilden ein verkehrtes p-Paar mit der Differenz 829,8. Dies ist eine der ursprünglichen Rydbergschen Differenzen. MacLennan hat ein ähnliches verkehrtes Paar im Spektrum des Goldes mit der Diffe-

[1]) Auch von Exner und Haschek angegeben.
[2]) Im Starkstrombogen erhalten.



Tabelle 3.

Kombinierende Niveaus	Grundniveaus	$1s = 62\,308$ $J = 1$	$d_3 = 51\,105$ $J = 3$	$d_2 = 49\,063$ $J = 2$	$2s = 19\,171$ $J = 1$	$2p_2 = 31\,524$ $J = 2$	$2p_1 = 31\,772$ $J = 1$	Art des Terms und sein J-Wert
1	34 615,9		16 489,7 6 062,73 (1 u)	14 416,7 6 920,10 (4 u)				
2	31 772,8	30 535,2 3 273,97 (10 R)		17 289,8 5 782,16 (8)				$2p_1$
3	31 524,4	30 783,6 3 247,55 (10 R)	19 581,1 5 105,55 (8 u)	17 538,3 5 700,23 (6)				$2p_2$
4	30 173,3		20 931,3 4 776,2 (1 u)	18 889,3 5 292,54 (4 u)				
5	29 233,5	33 071,5 3 022,60 (3)		19 828,1 5 016,63 (3)				
6	26 912,3	35 395,7 2 824,38 (8)		22 151,0 4 513,20 (1 u)				
7	22 194,0	40 114,0 2 492,14 (8)	28 911,4 3 457,86 (3)	26 868,5 3 720,77 (2)				2 } Bilden ein verkehrtes p-Paar
8	21 364,2	40 913,9 2 441,63 (6)		27 698,3 3 609,30 (2)				1 }
9	20 715		30 359,65 3 292,90 (3)	28 317,33 3 530,39 (6)				
10	20 005,3	42 302,7 2 363,90 (1 u)		29 057,0 3 440,52 (3)				
11	19 359,3		31 744,9 3 149,50 (2)	29 703,3 3 365,37 (4 r)				
12	18 581,5		32 523,6 3 073,82	30 480,1 3 279,80 (3)				
13	17 901,6		33 204,7 3 010,84 (5)	31 160,9 3 208,24 (4)				
14	17 763,4	44 544,6 2 244,24	33 341,6 2 998,38 (2)	31 299,3 3 194,10 (6)				2
15	17 391,6	44 916,1 [illegible]		31 671,2 [illegible]				1

16	16 902,7		34 202,8 2 922,87 (1)	32 159,5 3 108,60 (6)		15 619,3 6 400,59 (1)		
17	16 486,2	45 821,8 2 181,68 (1 *u*)		32 576,4 3 068,91 (2)				1
18	16 427,9	45 880,1 2 178,91 (1 *u*)	31 676,6 2 882,94 (4)	32 634,9 3 063,42 (6)		15 097,8 6 621,62 (1 *u*)		2
19	16 134,5	46 173,5 2 165,06 (4 *R*)	34 970,1 2 858,74 (2)	32 927,4 3 036,10 (6)				2
20	15 187,0		35 914,75 2 783,55 (2 *u*)	33 873,50 2 951,3 (2)		16 336,6 6 119,55 (4)		
21	13 393,2	48 914,8 2 043,71		35 669,9 2 802,66 (1)				
22	12 924,8	49 383,2 2 024,33	38 181,9 2 618,37 (10 *r*)	36 137,6 2 766,41 (8)	6 245 16 008			
23	12 734			36 329,0 2 751,80 (2)			19 040,5 5 250,51 (1 *u*)	3 p_1
24	12 647	49 661,0 2 013,00		36 415,8 2 745,43 (1)		18 878,5 5 295,57 (1)		3 p_2
25	12 314	49 994,0 1 999,59		36 747,3 2 720,18 (1 *u*)				
26	12 050,0	50 258,3 1 989,07		37 012,4 2 701,00 (1)				
27	11 637		38 467,0 2 598,86 (1)	37 425,8 2 671,20 (1)	7 533,5 13 274			
28	10 881	51 427,1 1 943,86		38 181,9 2 618,37 (10 *r*)		20 641,03 4 843,37 (1)		
29	7 523,8		43 581,7 2 293,83 (8 *Rr*)	41 538,7 2 406,66 (6)				
30	7 279,7	55 028 (1 817,2)	43 825,5 2 281,07 (1)	41 782,3 2 392,63 (8 *r*)		24 245,78 4 123,27 (2 *u*)		
31	6 994			42 068,5 2 376,35 (2)		24 529,4 4 075,59 (3)		4 p_2
32	6 630			42 433,1 2 355,93 (1 *u*)		24 894,6 4 015,80 (1 *u*)		
33	5 964,3	56 343,7 1 774,8	45 141,6 2 214,56 (6 *R*)	43 098,3 2 319,56 (4)	13 206,4 7 570,09 (5)			

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Kombinierende Niveaus	Grundniveaus	$1s = 62308$ $J = 1$	$d_3 = 51105$ $J = 3$	$d_2 = 49063$ $J = 2$	$2s = 19171$ $J = 1$	$2p_2 = 31524$ $J = 2$	$2p_1 = 31772$ $J = 1$	Art des Terms und sein J-Wert
34	5656,4		45 449,1 2 199,56 (6 *R*)	43 406,2 2 303,11 (6)				
35	4888,6			44 173,7 2 263,09 (6 *R*)	14 281,7 7 000,02 (1)			
36	4402,4			44 660,2 2 238,43 (2 *u*)		27 122,5 3 685,92 (1)		$5 p_3$
37	4358,2		46 747,1 2 138,44 (1 *u*)	44 704,2 2 236,22 (1 *R*)	14 812,3 6 749,29 (2 *u*)			
38	4188,2	58 120 (?) 1 721,8	46 917,3 2 130,70 (1)	44 874,5 2 227,74 (6 *R*)	14 983,4 6 672,23 (5 *u*)	27 538,6 (?)	27 584,1 3 624,24 (2 *u*)	
39	3943,2		47 162,3 2 119,80	45 119,4 2 215,65 (4 *R*)	15 226,8 6 565,56 (2)			
40	3616,6	58 691 1 703,8 (1703,7 **Handke**)		45 445,9 2 199,73 (6 *R*)	15 553,70 6 427,56 (2 *u*)			
11	3100			45 962,7 2 175,01 (3) **Eder**	16 070,30 6 223,66 (3 *u*)	28 424,9 3 517,03 (2)		$6 p_3$
42	2089	60 219 1 661,2		46 972,6 2 128,22	17 082,6 5 851,29 (1)	29 435,2 3 396,32 (1)	?	
43	766			48 296,5 2 069,88	18 404,1 5 432,07 (0 *u*)			

renz 1865 gefunden. Weder Zumstein noch MacLennan erwähnen die Umkehr der Linien $\lambda = 2492$ und 2441, obgleich sie von p-Niveaus ausgehen. Eine Prüfung meiner Aufnahmen des belasteten Bogens ergab, daß sie zu überexponiert waren, um Umkehr zu zeigen. Solche Fälle werden bei Liveing und Dewar (S. 246 der collected papers in spectroscopy) erwähnt.

14 und 15. Sie scheinen nicht ein physikalisch zusammenhängendes Paar zu bilden, da 2244,24 sowohl in Absorption wie in Emission schwächer als 2225,67 ist.

17 und 18. Die Linien 2181,61 und 2178,91 hat Zumstein bei seinen tiefsten Temperaturen als Absorptionslinien erhalten; Shenstone meint, daß sie das zweite Paar der Hauptserie bilden. Die Termwerte sprechen aber entschieden gegen diese Annahme. 15 097,8 unterscheidet sich von $2p_2 - 16427,9$ um 1,5, so daß diese Kombination falsch sein kann.

19. Zumstein hat 2165,06 als Absorptionslinie bei tiefsten Temperaturen erhalten.

21. Hulburt findet die Linie 2043,71 im Unterwasserfunken in der Umkehr, was aber von anderen Autoren nicht bestätigt wird.

22. Die Linie 2024,33 erscheint bei niedriger Anregung im Bogen und wird im starken Bogen als Absorptionslinie gefunden.

Die starke Linie 2618,37 (10), die nach Rot zu verbreitert erscheint, wird auch durch $d_2 - 10881$ (Nr. 28) dargestellt; Shenstone erwähnt nur den zweiten Ursprung. Es ist klar, daß die große Stärke der Linie daher rührt, daß sie in Wirklichkeit aus zwei Linien zusammengesetzt ist, deren Wellenlängen sich nicht voneinander unterscheiden.

23 und 24. Möglicherweise $3p_{1,2}$-Terme der p-Dublettgruppe.

28. Die Linie $\lambda = 1943,86$ ist die letzte Linie, die man noch mit dem Quarzspektrographen finden kann; sie ist eine sehr starke Linie, wenn man bedenkt, in welchem Gebiet sie auftritt.

33. Handke gibt eine Linie bei 1817,3, die möglicherweise mit der Linie $1s - 7279,7$ identisch ist.

Die p-Dublettfolge des Kupfers. Bezüglich der höheren Glieder der Dublett-Hauptserie bemerkt Fowler[1]): Die Identifikation des zweiten und der folgenden Paare ist nicht sehr überzeugend. Die Lage des zweiten Paares wurde von Randall zu 2025,73 und 2024,42

[1]) Fowler, Report on Series Spectra, S. 109, 1922.



(Rowlandskale) berechnet; aber Kayser und Runge haben nur eine Linie bei 2025,08 (2 *R*) beobachtet. Von Rubies sind in dieser Gegend zwei Linien photographiert worden, und M. Catalán hält es für möglich, daß sie dem Paare der Hauptserie entsprechen. Die Wellenlängen sind 2025,1 und 2024,11, das entspricht den Wellenzahlen 49 364,7 und 49 389,8 mit einer Differenz von 25,1. Die vorgeschlagene Zuordnung zum Term $2p$ würde jedoch eine Differenz von 33 fordern, und es bleibt zweifelhaft, ob das zweite Paar überhaupt im Spektrum auftritt. Jedenfalls scheint hier ein ganz außergewöhnlich rascher Intensitätsabfall in der Hauptserie vorzuliegen.

Inzwischen haben Simeon und Dreblow[1]) gefunden, daß zwar zwei Linien bei 2024 und 2025 zweifellos vorhanden sind, aber wahrscheinlich gar nicht zusammengehören. Die kürzere Linie läßt sich mit geringer Energie anregen, während die langwelligere hohe Anregung braucht; nach den oben genannten Autoren ist sie eine Funkenlinie. Ich habe bemerkt, daß die Linie $\lambda = 2024$ im Bogen sehr leicht Umkehr zeigt, während das bei $\lambda = 2025$ niemals der Fall ist. Aber die beiden erscheinen immer zusammen, obgleich bei starker Erregung die kürzere Linie relativ zur anderen ungewöhnlich schwach erscheint.

Simeon und Dreblow finden als Differenz zwischen ihren Wellenzahlen nicht 33, sondern 28; diese haben also auch nicht dieselbe Entfernung wie die Linien

$$\left.\begin{array}{l} 2766{,}41 \ldots 36\,137{,}55 \ldots (8),\quad d_2 - 3p_2 \\ 2768{,}84 \ldots 36\,105{,}53 \ldots (3),\quad d_2 - 3p_1 \end{array}\right\} (32{,}02\,^{2)})$$

Die Frage nach der Festlegung des zweiten Gliedes der p-Serie ist also wiederum offen. Shenstone meint, daß das Paar $\lambda = 2178{,}91$ und $2181{,}68$ mit der Wellenzahlendifferenz 58 vielleicht das zweite Paar bilden könne. Ein Blick auf Tabelle 1 zeigt, daß Zumstein dieses Paar mit starker Umkehr im Ofen bei der tiefsten Temperatur erhielt, so daß kaum Zweifel darüber herrschen kann, daß es vom $1s$-Niveau ausgeht. Aber die Termzahlen sind 16 427,9 und 16 486,8, und diese Werte sind im Vergleich zu den Werten für $2p_{1,2}$ (31 778 und 31 524) zu groß, um die $3p_{1,2}$-Terme zu bilden. Diese Terme müßten zwischen 12 000 und 13 000 liegen. Aus diesen Überlegungen heraus können wir uns der Shenstoneschen Ansicht nicht anschließen. Angenommen, die höheren

[1]) Simeon und Dreblow, Nature, 2. Jan. 1926.

[2]) Der Hinweis hierauf stammt, soviel ich weiß, von Paschen. Eder findet im Funken nur 2025.

Terme existieren, so müssen sie ungewöhnlich schwach sein, wie es beim Ca, Ba und Sr vorkommt. Ich bin daher zu folgendem Vorgehen gekommen.

Nehmen wir die Kombinationen:

$$1s - mp_1, \quad d_2 - mp_1, \quad 2p_1 - mp_1, \quad 2s - mp_1,$$
$$1s - mp_2, \quad d_2 - mp_2, \quad 2p_2 - mp_2, \quad 2s - mp_2.$$

Nun untersuchen wir, ob für $m = 3, 4 \ldots$ die Linien in einem erreichbaren Gebiet liegen. Die Serie $1s - mp_{1,2}$ liegt in einem bisher noch nicht genau untersuchten Gebiet. Die Linien $d_2 - mp_{1,2}$ haben ihre Wellenzahlen zwischen 37 000 und 49 000, einem wohl untersuchten Gebiet. Die Serie $2p_{1,2} - mp_{1,2}$ ist verboten, aber die stärkeren Linien können unter den Bedingungen des belasteten Bogens auch auftreten. Diese Linien müssen ihre Wellenzahlen zwischen 18 000 und 30 000 haben. Wir müssen daher in diesen beiden wohl getrennten Gebieten nach Paaren suchen mit den Differenzen

$$d_2 - 2p_2, \; d_2 - 2p_1, \qquad \text{also} \qquad 17\,538 \text{ und } 17\,289.$$

Bei diesem Vorgehen habe ich die folgenden Glieder identifiziert:

$$d_2 - 3p_2 \;\; 36\,415{,}80\,(1) : 2p_2 - 3p_2 \;\; 18\,878{,}47\,(1),$$
$$d_2 - 3p_1 \;\; 36\,329{,}13\,(2) : 2p_1 - 3p_1 \;\; 19\,040{,}49\,(1\,u).$$

Wenn diese Zuordnung richtig ist, so ist

$$3p_1 = 12\,734 \qquad \text{und} \qquad 3p_2 = 12\,647,$$

und es muß gelten

$$1s - 3p_1 = 49\,574, \qquad \lambda = 2016{,}52,$$
$$1s - 3p_2 = 49\,661, \qquad \lambda = 2013{,}00.$$

Die zweite Linie 2013,00 stimmt und kommt im Ederschen Verzeichnis der Kupferlinien im Kayserschen Handbuch der Spektroskopie, Bd. 7, S. 351, vor. Ich habe kürzlich eine Aufnahme des Kupferbogenspektrums mit einem Hilgerschen E.I.-Quarzspektrographen im vierten Gebiet von 2100 bis 1900 gemacht und fast alle von Eder verzeichneten Linien gefunden. Die Wellenlänge der ersten Linie ist zu 2016,75 angegeben, und es tritt dicht bei ihr eine schwache Linie auf, deren Wellenlänge zu 2016,00 angegeben wird. Keine dieser Linien stimmt mit der berechneten Wellenlänge überein, die 2016,52 beträgt. Aber Eders Spektrograph war ziemlich klein, und er konnte nicht einmal die beiden Komponenten von $\lambda = 2100{,}67$ trennen, was dann MacLennan getan hat. Das Gebiet wird noch einmal untersucht.

Die $4p$-Terme. Wir finden, daß $42\,068{,}5 = d_2 - 4p_2$ und $24\,529{,}4 = 2p_2 - 4p_2$ ist.

In der vorhandenen Aufstellung konnte keine Spur von der $4p_1$ entsprechenden Linie gefunden werden. Es wurde daher ein Spektrum des belasteten Bogens aufgenommen; dabei trat eine neue Linie zwischen 2376 und 2380 auf. Sorgfältige Messungen ergaben ihre Wellenlänge zu 2379,4.

Die entsprechende Wellenzahl ist 42 014, und wenn wir diese gleich $d_2 - 4p_1$ setzen, so erhalten wir $2p_1 - 4p_1 = 24\,724{,}30$. Genau an dieser Stelle liegt eine Linie des Funkens.

Wir erhalten also $4p_2 = 6994$, $4p_2 = 7048$.

Die $5p$-Terme.

$$44\,660{,}25 = d_2 - 5p_2 \quad \text{und} \quad 27\,122{,}54 = 2p_2 - 5p_2.$$

Das gibt $5p_2 = 4402$. Die $5p_1$ entsprechende Linie konnte in der vorhandenen Liste nicht gefunden werden. Das Spektrum des belasteten Bogens wies zwischen $\lambda = 2238$ und 2242 eine verwaschene Linie auf. Sorgfältige Messungen ergaben ihre Wellenlänge zu 2240. Setzt man ihre Wellenzahl $44\,626{,}97 = d_2 - 5p_1$, so erhält man $2p_1 - 5p_1 = 27\,337{,}2$, und bei 27 338,5 genau tritt eine schwache Linie auf. Das gibt $5p_1 = 4434{,}2$.

Höhere Terme als $5p_1$ sind bisher noch nicht gefunden worden; aber ein Blick auf Tabelle 3 zeigt, daß die Terme 3100 und 2089 möglicherweise das sechste bzw. das siebente Glied bilden.

Wenn die hier gegebenen Überlegungen richtig sind, so sind die aufeinander folgenden Werte der $mp_{1,2}$-Terme:

m	2	3	4	5
p_1	31 772	12 734	7048	4434
p_2	31 524	12 647	6994	4402

Sie lassen sich leicht durch eine Formel des Ritzschen oder Hickschen Typs darstellen.

Das schwache Auftreten der höheren Glieder. Die höheren Glieder der Hauptserie sind im Verhältnis zum ersten Paare ungewöhnlich schwach. Dies erinnert an das analoge Verhalten der Hauptserien des Ca, Ba und Sr, worauf zuerst Saunders[1]) aufmerksam gemacht hat. Wahrscheinlich lassen sich beide Fälle gleich erklären. Beim Kupfer ist das Grundniveau $1s$ von zwei verkehrten p-Niveaus begleitet. Ebenso

[1]) Saunders, Astrophys. Journ. **52**, 268, 1920.



ist das $2p_{1,2}$-Dublettniveau von einer großen Zahl dicht liegender Niveaus begleitet, von denen einige deutlich den p-Typ zeigen (nämlich $p_2 = 22194$ und $p_1 = 21364$, ein verkehrtes p-Niveau). Wenn also das schwingende Elektron zu dem höheren Niveau übergeht, verteilt sich daher die Energie zwischen diese Niveaus, und die Dublettlinien, die die auf die Fundamentallinie aufgebaute Rydbergfolge bilden, werden schwächer, als die Analogie mit den Alkalispektren uns erwarten lassen würde. Beim Ca, Ba und Sr liegen die Dinge ähnlich wegen der Entwicklung der von Russell und Saunders[1]) entdeckten p-Bahnen.

Experimentelles. Das Spektrum des Kupfers ist unter Verwendung 1. eines Niederstrombogens bei 2,5 A, 2. eines Starkstrombogens mit 20 A und 3. des Unterwasserfunkens in einem Hilgerschen E. I.-Quarzspektrographen mit einer Littrowschen Einrichtung untersucht worden. Dieser gab das gesamte Spektrum von $\lambda = 8000$ bis $\lambda = 1900$ auf vier Platten von je 30 cm Länge. Das dritte Gebiet umfaßt $\lambda = 2492$ bis 2100 und das vierte $\lambda = 2130$ bis 1900; die mittlere Dispersion des letzten Gebietes beträgt ungefähr 1 Å pro Millimeter. In den letzten beiden Gebieten kommen die Einzelheiten des Spektrums sehr schön heraus, wenn auch die Genauigkeit im vierten Gebiet nicht so gut ist, weil die Linse ein wenig geneigt werden mußte, um den Schleier zu vermeiden, der durch das an der Oberfläche der Quarzlinse reflektierte Licht entstand. Im vierten Gebiet wurden Schumannplatten verwendet, und die letzte Linie $\lambda = 1943$ war ganz stark auf der Platte. Im sichtbaren Gebiet wurden die Platten mit einem 5-cm-Konkavgitter aufgenommen von einem Krümmungsradius von 1,5 m und mit ungefähr 6000 Strichen pro Zentimeter. Es wurden Aufnahmen bis zu $\lambda = 8000$ auf mit Dicyanin gefärbten Platten gemacht.

Wie schon erwähnt wurde, fanden sich recht beträchtliche Unterschiede zwischen den Spektren des Niederstrombogens und des Starkstrombogens. Die meisten der stärkeren Bogenlinien fanden sich im Starkstrombogen umgekehrt. In ihm entstehen auch viele neue Linien, von denen einige dem verbotenen Typ $2p_1 - mp_1$ angehören. Im Starkstrombogen wurde auch im Gebiet zwischen $\lambda = 2700$ und 2300 ein Bandenspektrum sichtbar, das von früheren Forschern nicht bemerkt worden zu sein scheint. Bisher sind die Platten nur auf das Vorkommen von Linien untersucht worden, die für die Serieneinordnung von Wichtigkeit sind, und eine ins einzelne gehende Untersuchung wird erst jetzt

[1]) Saunders und Russell, Astrophys. Journ. **61**, 39, 1925.

Tabelle 4.

1943,86	(1)	2037,01	(3)	2085,09	(2)
1979,26	(1)	2043,69	(3)	2087,74	(2)
1989,20	(1)	2054,18	(0)	2091,12	(0)
1999,68	(3)	2054,82	(3)	2093,52	(0)
2013,02	(0)	2062,29	(1)	2098,30	(1)
2015,55	(1)	2066,07	(1)	2102,19	(0)
2016,85	(1)	2076,80	(0)	2104,75	(2)
2024,20	(1)	2078,51	(1)	2109,36	(0)
2025,33	(2)	2079,31	(0)	2112,02	(2)
2030,95	(0)	2081,97	(0)		
2035,71	(3)	2082,57	(0)		

ausgeführt. In einer Fußnote auf S. 351 des 7. Bandes seines Handbuches bemerkt Kayser, daß Eder im vierten Gebiet eine Reihe von Linien gefunden hat, die von denen anderer Forscher verschieden sind. Ich konnte bestätigen, daß fast alle die von Eder im Funken gefundenen Linien im Bogen vorkommen und konnte außerdem noch viele schwächere Linien feststellen. Die Messungen wurden unter Verwendung der dreikonstantigen Hartmannschen Formel mit den Wellenlängen 1943,86, 2037,01 und 2112,02 als Bezugslinien gemacht.

Die stärksten Linien sind mit der Intensität (3) bezeichnet.

Folgerungen. Die obige Untersuchung, die zwar vom Standpunkt der Serieneinordnung unvollständig geblieben ist, enthält doch eine Reihe wichtiger Punkte, insonderheit bezüglich der Existenz des von Stücklen[1]) angegebenen Quartettsystems. Sie hat vor kurzem das Absorptionsspektrum des Kupfers im Unterwasserfunken untersucht und die Linien entsprechend der Art ihres Auftretens in eine Anzahl von Gruppen geteilt. Sie hat außerdem zwei Multipletts angegeben, die 18 dieser Absorptionslinien umfassen. 12 von diesen 18 Linien sind von Shenstone und dem Verfasser den 1 s-, d_3- und d_2-Niveaus zugeschrieben worden. Von den übrigen Linien kommen einige nur in der Tabelle von Pina vor, die aber alle übrigen Forscher ebenso wie der Verfasser nicht verifizieren konnten (z. B. $\lambda = 2129,37$). Außerdem hat Frl. Stücklen die Absorptionsversuche im Ofen von Zumstein und MacLennan völlig außer acht gelassen, die bei Temperaturen zwischen 1000 und 1600° C nur solche Linien in der Absorption fanden, die vom 1 s-Niveau ausgehen. Sie erhielten keine der Linien in Absorption, die vom d_2- oder d_3-Niveau ausgehen.

[1]) H. Stücklen, ZS. f. Phys. **34**, 562, 1925.

Diese Überlegungen führen zu der Überzeugung, daß die Methode des Unterwasserfunkens noch nicht zu einem solchen Grade von Feinheit ausgebildet ist, daß sie zwischen Niveaus unterscheiden könnte, die um 10 000 Wellenzahleinheiten verschieden sind. Das ist von N. K. Sur[1]) gezeigt worden, der im hiesigen Laboratorium über das Unterwasserfunkenspektrum des Eisens arbeitet. Bei ihm treten Linien, die vom $5\,D$- und $5\,\overline{F}$-Niveau (Unterschied 6928) ausgehen, immer gleichzeitig mit fast gleicher Stärke auf; dagegen konnte das nächste Niveau, $3\,F$ (das um 11 000 entfernt liegt), bei feinerer Einstellung unterdrückt werden.

Wir sind daher der Meinung, daß die Stücklenschen Multipletts völlig erkünstelt sind. Frl. Stücklen gibt selbst zu, daß die eine Linie 2199,57 zweimal benutzt worden ist. Nun ist dies keine einfache Linie, sondern MacLennan hat gezeigt, daß sie aus den beiden Linien 2199,56 und 2199,73 zusammengesetzt ist. Die Linie 2199,56 ist von Shenstone dem d_3-Niveau zugeordnet worden (vgl. Nr. 34 in Tabelle 3) und 2199,73 vom Verfasser dem d_2-Niveau (s. Nr. 40). Tabelle 3 zeigt, wie stark die Beweise für die Existenz dieser beiden Niveaus sind.

Ein allgemeines Charakteristikum des Kupferspektrums ist, daß viele Linien schwächere Begleiter (Trabanten) haben, ähnlich den Linien des Bi, Pb und vieler anderer schwerer Elemente. Der Punkt ist von Frl. Stücklen diskutiert worden.

Über das wahrscheinliche Vorhandensein der Quartettterme. Wie die hier mitgeteilten Untersuchungen ergeben, gehen 90 Proz. der starken Kupferlinien vom $1\,s$ und den verkehrten d-Niveaus aus. Es liegt daher kein Grund für die Annahme von Frl. Stücklen vor, daß die Quartetterme, die von Hund aus theoretischen Gründen abgeleitet wurden, größer als die d-Terme sind. Hund[2]) leitete ab, daß die größten Quartetterme p-Terme sind ($P_{1,2,3}$). Bisher ist für die Existenz dieser Terme experimentell noch kein Beweis gefunden worden; es sind aber eine Reihe starker Linien vorhanden, besonders 4275,13, die nicht den $1\,s$-, d_2- oder d_3-Niveaus zugeschrieben worden sind. Diese letztere Linie ist von King als Absorptionslinie im Starkstrombogen gefunden worden und gehört zweifellos zum Bogenspektrum. Untersuchungen über diesen Punkt sind im Gange.

Verfasser benutzt diese Gelegenheit, um Herrn Prof. M. N. Saha für seine fortgesetzte Hilfe und Förderung dieser Arbeit seinen besten Dank zum Ausdruck zu bringen.

[1]) N. K. Sur, Phil. Mag., Februar 1926.

[2]) Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925.

Nachtrag. Nachdem die Arbeit über das Bogenspektrum des Kupfers an die Zeitschrift für Physik abgeschickt war, fand ich eine Arbeit von Beals[1]), in der die Quartetterme endgültig auf Grund von Untersuchungen über den Zeemaneffekt der Kupferlinien festgelegt werden. Wie auch in den Schlußfolgerungen meiner Arbeit erwähnt wurde, ist die Linie λ 4275 als zu einem Quartettsystem zugehörig erkannt worden. Die von Beals identifizierten Terme hatte auch schon Shenstone[2]) gefunden, und obgleich dieser sie noch nicht in Multipletts einordnen konnte, zeigt doch die Bealssche Untersuchung, daß er nahe am Ziel war.

Alle bei Beals gegebenen Linien sind Kombinationen einer Reihe negativer d-Terme mit einem ^4p, ^4f und $^4\bar{d}$-Niveau. Ich konnte eine

Tabelle.

	D_1 − 11 008,1	D_2 − 10 890,7	D_3 − 9758,8	D_4 − 8960,6
$^4P_3$ = 23 289,4		34 179,4 (1)	33 048,4 (2)	32 249,6 (4)
1 095,3				
$^4P_2$ = 22 194,1	33 203,7[3])	33 085,8 (3)	31 953,0 (4)	
829,8				
$^4P_1$ = 21 364,3	32 372,8 (3)	32 255,0 (1)[4])		
$^4F_5$ = 21 399,0				30 359,6 (3 R)
244,2				
$^4F_4$ = 21 154,8			30 913,6 (2)	30 114,6 (4)
409,6				
$^4F_3$ = 20 745,2		31 635,9 (2)	30 504,1 (2)	29 705,9 (4 r)
739,7				
$^4F_2$ = 20 005,5	31 014,02 (3 u)	30 896,2 (4)	29 764,4 (1)	
$a\,^4\bar{D}_4$ = 18 794,2			28 552,76 (0)	27 754,16 (6)
892,4				
$a\,^4\bar{D}_3$ = 17 901,8		28 792,5 (3)	27 660,6 (2)	26 861,8 (1 u)
137,9				
$a\,^4\bar{D}_2$ = 17 763,9	28 772,46 (1)	28 654,6 (2)	27 521,0 (1)	
371,7				
$a\,^4\bar{D}_1$ = 17 392,2	28 400,75 (4)	?		
x_3 = 18 581,9		29 472,43 (1)	28 340,70 (4)	27 541,98 (1)
x_4 = 17 345,2				26 304,9 (2)

[1]) C. S. Beals, Proc. Roy. Soc. London (A) **111**, 168, 1926.

[2]) A. G. Shenstone, Nature, 26. Sept. 1925, S. 467.

[3]) Diese Linie findet sich schon in der Bealsschen Tabelle als $^2D_3 - a\,^4\bar{D}_3$. Die hier erwartete Linie hätte die Frequenz 33 202,2 haben müssen; es kann dies ein Fall von Verdeckung sein.

[4]) Diese Linie findet sich in keiner veröffentlichten Tabelle. Ich habe sie in Vakuumbogen des Kupfers gefunden.

andere Reihe höherer negativer *d*-Terme angeben, die mit diesen Quartettniveaus Kombinationen eingehen. Die folgende Tabelle zeigt die Multipletts. Es sei hierbei erwähnt, daß drei dieser Terme in Shenstones Tabelle der negativen Terme vorkommen; freilich sind die inneren Quantenzahlen und die Art des Terms, die er ihnen zuschreibt, andere als die hier gegebenen.

Sommerfeld[1]) hat vor kurzem auf das Auftreten von Quartettniveaus im Kupferspektrum hingewiesen, die niedriger liegen sollen als das fundamentale $2\,S$-Niveau. Er gründet seine Ansicht auf die Stücklenschen Multipletts, die bisher noch nicht bestätigt sind. Dagegen ist der größte bisher gefundene Quartetterm eine Reihe von *p*-Termen, die viel kleiner als der fundamentale $2\,S$-Term sind.

Das Auftreten negativer Terme entspricht den chemischen Eigenschaften des Kupfers. Denn Kupfer ist sowohl in der Form einwertiger wie zweiwertiger Ionen bekannt. Nach dem Vorgang von Russell und Saunders[2]) läßt sich das Auftreten von zwei Reihen negativer *d*-Terme (die möglicherweise die aufeinander folgenden Glieder einer Rydbergserie bilden) dadurch erklären, daß gleichzeitig zwei Elektronen ihre normalen Niveaus verlassen. Aber zur Klärung dieser Frage brauchen wir die volle Kenntnis des Cu^{+}-Spektrums. Untersuchungen in dieser Richtung sind schon im Gange.

---

[1]) A. Sommerfeld, Nature, 5. Juni 1926, S. 794.

[2]) H. N. Russell und F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925.

Die Eigenschwingungen tetraederförmiger Molekeln (SO_4^{--}).

Von **K. Rolan** [1]) in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. September 1926.)

In dieser Arbeit werden die Eigenschwingungen tetraederförmiger Molekeln und der Fall des SO_4^{--} numerisch ausgeführt. Aus den beobachteten Frequenzen werden für die Polarisierbarkeit von O^{--} und den Abstand des O^{--}-Ions vom positiven Ion Werte gefunden, die mit bekannten Werten verträglich sind.

1. Im allgemeinen stellt eine Molekel ein sehr kompliziertes Gebilde dar, dessen Energie von der Bewegung der Atomkerne, Elektronen und des ganzen Systems in verwickelter Weise abhängt. Zur Berechnung der gröbsten Eigenschaften einer Molekel hat man in mehreren Arbeiten [2]) folgende Vereinfachungen vorgenommen: Polare Bindung der Partikel; zur Stabilisierung werden Abstoßungskräfte, die durch ein Potenzgesetz dargestellt werden, herangezogen; ferner wird die Polarisierbarkeit der Ionen berücksichtigt, d. h. zur Energie kommt noch hinzu die elektrostatische Wirkung der durch die Deformation der Ionen erzeugten Dipole und die quasielastische Energie der Dipole.

In dieser Arbeit sollen die ultraroten Schwingungen von fünfatomigen Molekeln behandelt werden, deren Bau so zu denken ist, daß vier gleichartige Atome ein reguläres Tetraeder bilden, in dessen Mittelpunkt ein fünftes Atom sich befindet. Solche findet man in Kristallen als selbständige Atomgruppen, Radikale. Zum Beispiel SO_4^{--}, SeO_4^{--}, CrO_4^{--}.

Diese Normalform ist in Strenge nur in regulären Kristallen zu erwarten. An solchen sind keine Messungen ausgeführt. Bei den untersuchten Kristallen hat man es daher meist mit etwas deformierten Modellen zu tun. So findet Wyckoff [3]) bei einachsigen Kristallen, daß von den vier O-Atomen ein O-Atom so verschoben ist, daß aus dem Tetraeder eine reguläre dreiseitige Pyramide wird. Die durch die Unsymmetrie hervorgerufene Aufspaltung der mehrfachen Schwingungen ergibt sich formal aus den Untersuchungen von Brester [4]), der aus

[1]) Gekürzte Göttinger Diss. 1925.

[2]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924; W. Heisenberg, ebenda **26**, 196, 1924; H. Kornfeld, ebenda **26**, 205, 1924; Fr. Hund, ebenda **31**, 81, 1925; **32**, 1, 1925.

[3]) Wyckoff, Amer. Journ. of Science **5**, 209, 1923.

[4]) C. J. Brester, ZS. f. Phys. **24**, 324, 1924.



den geometrischen Eigenschaften verschiedener Punktsysteme auf die diesen eigenen Schwingungsformen geschlossen hat. Wir sehen aber von den Verzerrungen des Modells durch Nachbarn ab. Es zeigt sich nämlich an den Reflexionsmessungen an Sulfaten, Selenaten usw., daß die Bindung der Radikale an das Kation als äußere Kraft in erster Näherung vernachlässigt werden kann, da die inneren Schwingungsfrequenzen der Radikale bei sämtlichen Sulfaten, Selenaten, Chromaten an nahezu derselben Stelle liegen.

Die Energie einer solchen tetraederförmigen Molekel wird, wenn man annimmt, daß nur die Eckpartikel deformiert werden:

$$\Phi = -2Ze^2 \sum_{k=1}^{4} \frac{1}{r_{0k}} + 2e^2 \sum_{k,j=1}^{4} \frac{1}{r_{kj}} + be^2 \sum_{k=1}^{4} \frac{1}{r_{0k}^5} + \frac{1}{2\alpha} \sum_{k=1}^{4} \mathfrak{p}_k^2$$
$$- Ze \sum_{k=1}^{4} \frac{(\mathfrak{p}_k \mathfrak{r}_{0k})}{\mathfrak{r}_{0k}^3} + 2e \sum_{k,j=1}^{4} \frac{(\mathfrak{p}_k \mathfrak{r}_{kj})}{\mathfrak{r}_{kj}^3}. \qquad (1)$$

Hier ist Ze die Ladung der Mittelpunktspartikel, $-2e$ die Ladung der Eckpunktspartikel (um gleich den Fall des SO_4^{--} heranzuziehen), b die Abstoßungskonstante; ferner ist

$$\frac{1}{2\alpha} \sum_{k=1}^{4} \mathfrak{p}_k^2$$

die Energie der Dipole, wobei α, die „Polarisierbarkeit", eine dem Ion charakteristische Konstante ist, mittels deren sich das erzeugte Moment aus dem deformierenden Felde nach der Gleichung $\mathfrak{p} = \alpha\mathfrak{E}$ berechnet.

Man erhält aus der nachstehend geschilderten Lösung der Schwingungsgleichungen, die im Anschluß an die Untersuchungen von Brester ausgeführt ist, für ein streng tetraederförmiges Modell zwei dreifache, unpolarisierte Schwingungen [1]), deren Frequenzen im Falle des SO_4^{--} sind:

$$\omega_{1,2}^2 = \left(22{,}98 \cdot \frac{1}{r^3} - 30{,}58 \frac{\alpha}{r^6}\right) \cdot 10^4$$
$$\pm \sqrt{\frac{0{,}374}{r^6}\left(-346{,}8 + \frac{\alpha}{r^3} 231{,}17 + \frac{\alpha^2}{r^6} 577{,}7\right) + \left(22{,}98 \cdot \frac{1}{r^3} - 30{,}58 \frac{\alpha}{r^6}\right)^2 \cdot 10^4}. \qquad (2)$$

$\omega_{1,2}^2$ stellt sich dar in Abhängigkeit von zwei Konstanten r und α (r = Gleichgewichtsabstand der Eckpartikel vom Mittelpunkt), die man nun umgekehrt aus den an Radikalen beobachteten Frequenzen berechnet.

[1]) Betreffs der Schwingungsformen vgl. S. 599.

Die Tatsache, daß positives ω^2 mit plausiblen Werten von r und α im Einklang steht, beweist die Stabilität der regulären Tetraederanordnung des SO_4^{--}-Ions.

Bei den Sulfaten fanden Cl. Schaefer und M. Schubert [1]) zwei Eigenschwingungen bei $9\,\mu$ und bei $16\,\mu$, die zweifellos dem SO_4^{--}-Ion angehören. Man erhält mit diesen Werten für die beiden Konstanten r und α:

$$r = 1{,}59 \,.\, 10^{-8}\,\text{cm}, \qquad \alpha = 1{,}49 \,.\, 10^{-24}\,\text{cm}^3. \tag{3}$$

Vergleichen wir diese Konstanten mit den aus anderen Arbeiten [2]) folgenden Werten für die Polarisierbarkeit von O^{--} und für den Abstand des O^{--}-Ions von einem positiven Ion:

α	r	
$3{,}1 \,.\, 10^{-24}$	∞	O^{--}
$1{,}49 \,.\, 10^{-24}$	$1{,}59 \,.\, 10^{-8}$	SO_4^{--}
$1{,}34 \,.\, 10^{-24}$	—	Al_2O_3
$0.88 \,.\, 10^{-24}$	$1{,}52 \,.\, 10^{-8}$	CO_3^{--}
$0{,}80 \,.\, 10^{-24}$	$1{,}03 \,.\, 10^{-8}$	H_2O

Daß der Abstand $r = 1{,}59$ nur wenig größer ist als $r = 1{,}52$ bei CO_3^{--}, erklärt sich daher, daß das S mit sechsfach positiver Ladung behaftet ist gegenüber einer vierfach positiven Ladung des C. Der Wert der Polarisierbarkeit stimmt dagegen weniger mit den bekannten Werten überein. Man muß es schon als befriedigend ansehen, daß überhaupt die richtige Größenordnung gefunden wurde, und daß der Wert sich in den Gang, mit kleinerem r abzunehmen, einfügt.

Leider fand Cl. Schaefer bei den Selenaten und Chromaten nur eine charakteristische Frequenz. Die zweite Schwingung liegt anscheinend außerhalb des untersuchten Gebietes.

Will man die Formeln (27) und (28) auch auf NH_4^+ anwenden, muß man bedenken, daß in diesem Falle nicht die Eckpartikel, sondern die Mittelpunktspartikal polarisierbar ist. Aus den Messungen [3]) der Eigen-

[1]) Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1926.
[2]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924; K. Fajans und G. Joos, ebenda **23**, 1, 1924: H. Kornfeld, ebenda **26**, 205, 1924; Fr. Hund, ebenda **31**, 81, 1925; **32**, 1, 1925.
[3]) O. Reinkober, ebenda **3**, 4, 1920; **5**, 192, 1921.

schwingungen von NH_4 ist keine Klarheit über die Lage der Eigenfrequenzen zu gewinnen. Geht man mit plausiblen Werten [1]) für r und α

$$\left.\begin{aligned} r &= 1{,}4 \,.\, 10^{-8}, \\ \frac{\alpha}{r^3} &= 0{,}8 \,.\, 10^{-24} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

in die zu dieser Molekel gehörige, hier nicht weiter angegebene Endformel für ω^2 ein, so findet man, daß das Modell nicht stabil ist, da man ein negatives ω^2 bekommt. Es ist also durchaus möglich, daß NH_4^+ nicht die geometrisch symmetrischste Form des Tetraeders hat. In diesem Falle hätte man eine der Methode von **Hund** entsprechende Untersuchung auszuführen.

Im folgenden soll eine Berechnung der Eigenschwingungen einer Molekel von der Gestalt eines regulären Tetraeders ohne Berücksichtigung eines speziellen Energieansatzes gegeben werden. Die Schlußformeln gelten also allgemein. Dann folgt eine numerische Ausführung für den Fall des SO_4^{--}.

2. Das mechanische Problem [2]). Wir wählen die drei zweizähligen Symmetrieachsen des Tetraeders als rechtwinkliges Koordinatensystem, dessen Ursprung im Mittelpunkt des Tetraeders liegt. Bezeichnet r den Abstand der Ecken vom Mittelpunkt, so werden die Koordinaten der Partikel:

	0	1	2	3	4
x . . .	0	$+r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$+r\sqrt{\frac{1}{3}}$
y . . .	0	$+r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$+r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-r\sqrt{\frac{1}{3}}$
z . . .	0	$+r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$+r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-r\sqrt{\frac{1}{3}}$

wo durch den Index 0 die Partikel im Mittelpunkt, durch die Indizes 1 . . . 4 die in den Ecken befindlichen Partikel gekennzeichnet sind. Setzt man $a = r\sqrt{\frac{1}{3}}$, so werden die relativen Koordinaten:

[1]) Die Zahlen sind im Anschluß an die Angaben von **Hund** (l. c.) für die NH_3-Molekel gewählt.

[2]) Das hier angewandte Verfahren schließt sich an das von **Kornfeld** (l. c.) beim CO_3-Ion eingeschlagene an.

	01	02	03	04	12	13	14	23	24	34
x . . .	a	$-a$	$-a$	$+a$	$-2a$	$-2a$	0	0	$+2a$	$+2a$
y . . .	a	$-a$	$+a$	$-a$	$-2a$	0	$-2a$	$+2a$	0	$-2a$
z . . .	a	$+a$	$-a$	$-a$	0	$-2a$	$-2a$	$-2a$	$-2a$	0

Dabei gilt

$$x_{kk'} = -x_{k'k}.$$

Die Entwicklung der Energie nach den Verrückungen gibt:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\sum_{kk'}\sum_{x}(\Phi_{kk'})_x \, u_{kk'x} + \frac{1}{4}\sum_{\substack{kk'\\hh'}}\sum_{xy}(\Phi_{\substack{kk'\\hh'}})_{xy}\, u_{kk'x}\, u_{hh'y} + \cdots, \tag{5}$$

wo [1])

$$(\Phi_{kk'})_x = x_{kk'} \cdot P_{kk'}; \quad P_{kk'} = \left[\frac{1}{r_{kk'}}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r_{kk'}}\right)\right]_0, \tag{6}$$

$$(\Phi_{\substack{kk'\\hh'}})_{xy} = x_{kk'}\, y_{hh'}\, Q_{\substack{kk'\\hh'}} \pm \delta_{xy} \cdot \delta_{\substack{kh\\h'}} \cdot \delta_{\substack{k'h'\\h}} \cdot P_{kk'}, \tag{7}$$

$$Q_{\substack{kk'\\hh'}} = \left[\frac{1}{r_{hh'}}\, \frac{\partial P_{kk'}}{\partial r_{hh'}}\right]_0, \tag{8}$$

$$\delta_{xy} = \begin{cases}1 & \text{für } x = y\\ 0 & \phantom{\text{für }} x \neq y\end{cases}, \quad \delta_{\substack{kh\\h'}} = \begin{cases}1 & \text{für } k = h \text{ oder } k = h'\\ 0 & \phantom{\text{für }} k \neq \begin{cases}h\\h'\end{cases}\end{cases}.$$

Die Größen $P_{kk'}$ und $Q_{\substack{kk'\\hh'}}$ sind die atomistischen dynamischen Konstanten des Modells. Wegen der Symmetrie gibt es nur zwei ihrem Werte nach verschiedene $P_{kk'}$. Nämlich:

$$\left.\begin{aligned} P_1 &= \left[\frac{1}{r_{0k}}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r_{0k}}\right)\right]_0, \\ P_2 &= \left[\frac{1}{r_{kk'}}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r_{kk'}}\right)\right]_0 (k \neq k' \neq 0). \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Die Gleichgewichtsbedingungen für das System liefern folgende Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} \sum_{k=1}^{4}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_{0k}}\right) &= 0, \\ \sum_{k'=0}^{4}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_{kk'}}\right) &= 0, \quad k \neq 0. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Von diesen ist die erste identisch erfüllt; aus der zweiten folgt:

$$P_1 + 4P_2 = 0. \tag{11}$$

[1]) Vgl. H. Kornfeld, l. c.

Die Größen $Q_{\substack{k k' \\ h h'}}$ nehmen sieben verschiedene Werte an:

$$\left.\begin{array}{l}
Q_1 = Q_{\substack{0k \\ 0k}} \qquad Q_2 = Q_{\substack{0k \\ 0k'}} \;(k \neq k'), \quad Q_3 = Q_{\substack{0k \\ kk'}} \;(k \neq k'), \\
Q_4 = Q_{\substack{0k \\ hk'}} \left(k \neq \begin{cases} h \\ k' \end{cases};\; h \neq 0\right), \qquad Q_5 = Q_{\substack{kk' \\ kk'}} \;(k \neq k'), \\
Q_6 = Q_{\substack{kk' \\ kh'}} \;(k' \neq h'), \qquad Q_7 = Q_{\substack{kk' \\ hh'}} \;(k \neq k' \neq h \neq h').
\end{array}\right\} \quad (12)$$

$Q_{\substack{kk \\ hh'}}$ und $Q_{\substack{kk \\ kk}}$ werden als sinnlos $= 0$ definiert.

Infolge der Gleichgewichtsbedingung (10) ist:

$$\left.\begin{array}{l}
\Phi_1 = 0, \\
\Phi_2 = \dfrac{1}{4} \sum\limits_{kk'} \sum\limits_{hh'} \sum\limits_{xy} (\Phi_{\substack{kk' \\ hh'}})_{xy} \,(\mathfrak{u}_{kx}\,\mathfrak{u}_{hy} + \mathfrak{u}_{k'x}\,\mathfrak{u}_{h'y} - \mathfrak{u}_{kx}\,\mathfrak{u}_{h'y} - \mathfrak{u}_{k'x}\,\mathfrak{u}_{hy}).
\end{array}\right\} \quad (13)$$

Die Kraftkomponente wird daher:

$$\left.\begin{array}{rl}
\mathfrak{K}_{kx} & = \dfrac{\partial \Phi_2}{\partial \mathfrak{u}_{kx}} \\
& = - \sum\limits_{h} \sum\limits_{y} \left\{ \sum\limits_{k'} \sum\limits_{h'} (\Phi_{\substack{kk' \\ hh'}})_{xy} \right\} \mathfrak{u}_{hy}.
\end{array}\right\} \quad (14)$$

Man erkennt leicht, daß die Matrix der Koeffizienten $(-1) \sum\limits_{k'} \sum\limits_{h'} (\Phi_{\substack{kk' \\ hh'}})_{xy}$ symmetrisch ist. Der Koeffizient kann 14 verschiedene Werte annehmen:

$$\left.\begin{array}{ll}
a_0 & = -4a^2 (Q_1 - Q_2) - 4P_1, \\
a_1 & = 0, \\
a_2 & = a^2 (Q_1 - Q_2) + P_1, \\
a_3 & = a^2 (Q_1 - Q_2) + 4a^2 (Q_3 - Q_4), \\
a_4 & = -a^2 (Q_1 - Q_2) - 4a^2 (Q_3 - Q_4), \\
a_5 & = -a^2 Q_1 - 8a^2 (Q_3 + Q_5 + Q_6) - P_1 - 3P_2, \\
a_6 & = -a^2 Q_1 - 4a^2 (2Q_3 + Q_5 + 3Q_6), \\
a_7 & = a^2 Q_1 + 4a^2 (Q_3 + Q_4 + Q_5 + 2Q_5 + Q_7) + P_2, \\
a_8 & = a^2 Q_2 + 4a^2 (Q_3 + Q_4 + Q_5 + 3Q_6), \\
a_9 & = -a^2 Q_2 - 2a^2 (Q_3 + 3Q_4 + 6Q_6 + 2Q_7), \\
a_{10} & = -a^2 Q_2 - 8a^2 (Q_4 + Q_6 + Q_7) + P_2, \\
a_{11} & = a^2 Q_2 + 2a^2 (Q_3 + 3Q_4 + 6Q_6 + 2Q_7), \\
a_{12} & = a^2 Q_1 + 4a^2 (2Q_3 + Q_5 + 3Q_6), \\
a_{13} & = -a^2 Q_2 - 4a^2 (Q_3 + Q_4 + Q_5 + 3Q_6).
\end{array}\right\} \quad (15)$$

Es bestehen, wie man sieht, zwischen den Koeffizienten einfache Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} a_3 &= -a_4 \\ a_6 &= -a_{12} \\ a_8 &= -a_{13} \\ a_9 &= -a_{11} \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Die Matrix schreibt sich unter Benutzung der Bezeichnungen (15) folgendermaßen:

$\mathfrak{u}_{0x}$	$\mathfrak{u}_{0y}$	$\mathfrak{u}_{0z}$	$\mathfrak{u}_{1x}$	$\mathfrak{u}_{1y}$	$\mathfrak{u}_{1z}$	$\mathfrak{u}_{2x}$	$\mathfrak{u}_{2y}$	$\mathfrak{u}_{2z}$	$\mathfrak{u}_{3x}$	$\mathfrak{u}_{3y}$	$\mathfrak{u}_{3z}$	$\mathfrak{u}_{4x}$	$\mathfrak{u}_{4y}$	$\mathfrak{u}_{4z}$	
a_0	a_1	a_1	a_2	a_3	a_3	a_2	a_3	a_4	a_2	a_4	a_3	a_2	a_4	a_4	$\mathfrak{K}_{0x}$
	a_0	a_1	a_3	a_2	a_3	a_3	a_2	a_4	a_4	a_2	a_4	a_4	a_2	a_3	$\mathfrak{K}_{0y}$
		a_0	a_3	a_3	a_2	a_4	a_4	a_2	a_3	a_4	a_2	a_4	a_3	a_2	$\mathfrak{K}_{0z}$
			a_5	a_6	a_6	a_7	a_8	a_9	a_7	a_9	a_8	a_{10}	a_{11}	a_{11}	$\mathfrak{K}_{1x}$
				a_5	a_6	a_8	a_7	a_9	a_{11}	a_{10}	a_{11}	a_9	a_7	a_8	$\mathfrak{K}_{1y}$
					a_5	a_{11}	a_{11}	a_{10}	a_8	a_9	a_7	a_9	a_8	a_7	$\mathfrak{K}_{1z}$
						a_5	a_6	a_{12}	a_{10}	a_{11}	a_9	a_7	a_9	a_{13}	$\mathfrak{K}_{2x}$
							a_5	a_{12}	a_9	a_7	a_{13}	a_{11}	a_{10}	a_9	$\mathfrak{K}_{2y}$
								a_5	a_{11}	a_{13}	a_7	a_{13}	a_{11}	a_7	$\mathfrak{K}_{2z}$
									a_5	a_{12}	a_6	a_7	a_{13}	a_9	$\mathfrak{K}_{3x}$
										a_5	a_{12}	a_{13}	a_7	a_{11}	$\mathfrak{K}_{3y}$
											a_5	a_{11}	a_9	a_{10}	$\mathfrak{K}_{3z}$
												α_5	a_{12}	a_{12}	$\mathfrak{K}_{4x}$
													a_5	a_6	$\mathfrak{K}_{4y}$
														a_5	$\mathfrak{K}_{4z}$

(17)

Entsprechend der physikalischen Aussage, daß eine Translation und eine Drehung des ganzen Modells an den Partikeln keine Kräfte hervorrufen, muß die Determinante der Matrix verschwinden, was man leicht unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingung (11) verifiziert.

3. Lösung der Schwingungsgleichungen. Durch den Ansatz

$$\mathfrak{u}_k = U_k e^{-i\omega t} \tag{18}$$

erhalten wir die Schwingungsgleichungen. Bezeichnen wir die Masse im Mittelpunkt mit m_0, so lautet z. B. die erste Schwingungsgleichung:

$$\begin{aligned} \omega^2 m_0 U_{0x} + a_0 U_{0x} + a_1 U_{0y} + a_1 U_{0z} + a_2 U_{1x} + a_3 U_{1y} + a_3 U_{1z} \\ + a_2 U_{2x} + a_3 U_{2y} + a_4 U_{2z} + a_2 U_{3x} + a_4 U_{3y} + a_3 U_{3z} \\ + a_2 U_{4x} + a_4 U_{4y} + a_4 U_{4z} = 0. \end{aligned}$$

Wir erhalten ein System (S) von 15 Schwingungsgleichungen, deren Eigenwerte ω^2 die beobachteten Frequenzen darstellen. Von diesen sind zunächst sechs Frequenzen gleich Null zu setzen, die den drei Trans-

lationen und drei Rotationen entsprechen. Ferner kommen nicht zur Beobachtung solche Schwingungen, deren elektrisches Moment

$$M_x = \sum_k e_k U_{kx}; \quad M_y = \sum_k e_k U_{ky}; \quad M_z = \sum_k e_k U_{kz} \tag{19}$$

verschwindet. Man nennt diese Schwingungen inaktiv. Es treten davon um so mehr auf, je symmetrischer das Modell ist. Schließlich kann es auch vorkommen, daß infolge der Symmetrie zwei oder drei Schwingungen zusammenfallen.

Die Lösung der Gleichungen gelingt durch die Bemerkung, daß das System der 15 Gleichungen gegen gewisse Transformationen invariant ist. Man kann dann geeignete Substitutionen angeben, die das System in mehrere voneinander unabhängige Gruppen von Gleichungen spalten.

Das System (S) ist invariant gegen die Transformation:

$$\left.\begin{array}{lll} U_{1x} \longleftrightarrow U_{2x}, & U_{1y} \longleftrightarrow U_{2y}, & U_{1z} \longleftrightarrow -U_{2z}, \\ U_{3x} \longleftrightarrow U_{4x}, & U_{3y} \longleftrightarrow U_{4y}, & U_{3z} \longleftrightarrow -U_{4z}, \\ U_{0x} \longrightarrow U_{0x}, & U_{0y} \longrightarrow U_{0y}, & U_{0z} \longrightarrow -U_{0z}. \end{array}\right\} \tag{20}$$

Zum Beispiel:

	u_{0x}	u_{0y}	u_{0z}	u_{1x}	u_{1y}	u_{1z}	u_{2x}	u_{2y}	u_{2z}	u_{3x}	u_{3y}	u_{3z}	u_{4x}	u_{4y}	u_{4z}
$\mathfrak{K}_{1x}$	a_2	a_3	a_3	a_6	a_6	a_6	a_7	a_8	a_9	a_7	a_9	a_8	a_{10}	a_{11}	a_{11}
$\mathfrak{K}_{2x}$	a_2	a_3	a_4	a_7	a_8	a_{11}	a_5	a_6	a_{12}	a_{10}	a_{11}	a_9	a_7	a_9	a_{13}

Wir führen nun als neue Variable ein:

$$\begin{array}{ll} \overline{U}_{1x} = U_{1x} + U_{2x}, & \overline{U}_{3x} = U_{3x} + U_{4x}, \\ \overline{U}_{2x} = U_{1x} - U_{2x}, & \overline{U}_{4x} = U_{3x} - U_{4x} \end{array}$$

zyklisch in x, y, z. Wir schreiben die Gleichungen in diesen Variablen und nehmen die Transformation (20) vor. Dabei wechseln

$$\overline{U}_{2x}, \quad \overline{U}_{4x}, \quad \overline{U}_{2y}, \quad \overline{U}_{4y}, \quad \overline{U}_{1z}, \quad \overline{U}_{3z}, \quad \overline{U}_{0z}$$

das Vorzeichen, während $\overline{U}_{1x}$ usw. das Vorzeichen behalten. Die transformierten Gleichungen gehören ebenfalls zum System (S). Durch Addition und Subtraktion erhält man 2 Gruppen von Gleichungen, von denen die eine nur die die Vorzeichen wechselnden, die andere die übrigen Variablen enthält. Die 15 Gleichungen des Systems (S) spalten sich in 7 Gleichungen vom Typ:

$$b_{0z}\overline{U}_{0z} + a_{0z}\overline{U}_{0z} + \sum_{k=1,3} a_{kz}\overline{U}_{kz} + \sum_{k=2,4}\sum_{x}^{y} a_{kx}\overline{U}_{kx} = 0 \tag{S^1}$$

(entspr. für $\overline{U}_{1z}$ usw.)

und in 8 Gleichungen vom Typ

$$b_{0x} U_{0x} + \sum_x^y a_{0x} \overline{U}_{0x} + \sum_{k=1,3} \sum_x^y a_{kx} \overline{U}_{kx} + \sum_{k=2,4} a_{kz} \overline{U}_{kz} = 0 \qquad (S^2)$$

(entspr. für $\overline{U}_{0y}$ usw.).

Diese Gleichungen sind invariant gegen die Transformation:

$$\left.\begin{array}{lll} \overline{U}_{1x} \longleftrightarrow \overline{U}_{3x}, & \overline{U}_{1y} \longleftrightarrow -\overline{U}_{3y}, & \overline{U}_{1z} \longleftrightarrow \overline{U}_{3z}, \\ \overline{U}_{2x} \longleftrightarrow \overline{U}_{4x} \text{ usw.}, & \overline{U}_{0x} \longrightarrow \overline{U}_{0x} \text{ usw.} & \end{array}\right\} \qquad (21)$$

In den ursprünglichen Variablen lautet dies:

$$\begin{array}{lll} U_{1x} \longleftrightarrow U_{3x}, & U_{1y} \longleftrightarrow -U_{3y}, & U_{1z} \longleftrightarrow U_{3z}, \\ U_{2x} \longleftrightarrow U_{4x} \text{ usw.}, & U_{0x} \longrightarrow U_{0x} \text{ usw.} & \end{array}$$

Man hat z. B.:

	u_{0x}	u_{0y}	u_{0z}	u_{1x}	u_{1y}	u_{1z}	u_{2x}	u_{2y}	u_{2z}	u_{3x}	u_{3y}	u_{3z}	u_{4x}	u_{4y}	u_{4z}
$\mathfrak{K}_{1x}$	a_2	a_3	a_3	a_5	a_6	a_6	a_7	a_8	a_9	a_7	a_9	a_8	a_{10}	a_{11}	a_{11}
$\mathfrak{K}_{3x}$	a_2	a_4	a_3	a_7	a_{11}	a_8	a_{10}	a_9	a_{11}	a_5	a_{12}	a_6	a_7	a_{13}	a_9

Wie vorhin werden auch hier neue Variablen eingeführt:

$$\begin{array}{ll} \tilde{U}_{1x} = \overline{U}_{1x} + \overline{U}_{3x}, & \tilde{U}_{2x} = \overline{U}_{2x} + \overline{U}_{4x}, \\ \tilde{U}_{3x} = \overline{U}_{1x} - \overline{U}_{3x}, & \tilde{U}_{4x} = \overline{U}_{2x} - \overline{U}_{4x} \end{array}$$

zyklisch in x, y, z. Durch Anwendung der Transformation (21) erhält man Gleichungen, in denen $\tilde{U}_{0y}$, $\tilde{U}_{1y}$, $\tilde{U}_{2y}$, $\tilde{U}_{3x}$, $\tilde{U}_{3z}$, $\tilde{U}_{4x}$, $\tilde{U}_{4z}$ mit entgegengesetztem Vorzeichen auftreten. Addition und Subtraktion geben folgende Spaltung: Die 7 Gleichungen (S^1) spalten in 3 Gleichungen vom Typ

$$b'_{2y} \tilde{U}_{2y} + a'_{2y} \tilde{U}_{2y} + a'_{3z} \tilde{U}_{3z} + a'_{4x} \tilde{U}_{4z} = 0 \qquad (S_1)$$

(entspr. für $\tilde{U}_{3z}$, $\tilde{U}_{4x}$),

ferner in 4 Gleichungen vom Typ

$$b'_{0z} \tilde{U}_{0z} + a'_{0z} \tilde{U}_{0z} + a'_{1z} \tilde{U}_{1z} + a'_{2x} \tilde{U}_{2x} + a'_{4y} \tilde{U}_{4y} = 0. \qquad (S_2)$$

Die 8 Gleichungen (S^2) spalten in 4 Gleichungen vom Typ

$$b'_{0y} \tilde{U}_{0y} + a'_{0y} \tilde{U}_{0y} + a'_{1y} \tilde{U}_{1y} + a'_{3x} \tilde{U}_{3x} + a'_{4z} \tilde{U}_{4z} = 0, \qquad (S_3)$$

ferner in 4 Gleichungen vom Typ

$$b'_{0x} \tilde{U}_{0x} + a'_{0x} \tilde{U}_{0x} + a'_{1x} \tilde{U}_{1x} + a'_{2z} \tilde{U}_{2z} + a'_{3y} \tilde{U}_{3y} = 0 \qquad (S_4)$$

Man sieht schon jetzt, daß die Schwingungen des Systems (S_1) inaktiv sind. Denn aus

$$(S_2) = (S_3) = (S_4) = 0 \qquad (22)$$

folgt eine Beziehung zwischen den Amplituden der einzelnen Partikel, die zeigt, daß das elektrische Moment der Schwingungen verschwindet:

$$\left.\begin{array}{l} U_{1x} = U_{2x} = -U_{3x} = -U_{4x}, \quad U_{1z} = -U_{2z} = -U_{3z} = U_{4z}, \\ U_{1y} = -U_{2y} = U_{3y} = -U_{4y}, \quad U_{0x} = U_{0y} = U_{0z} = 0. \end{array}\right\} \tag{23}$$

Bei der Betrachtung der Koeffizienten der Systeme (S_2), (S_3), (S_4) sieht man, daß die Systeme ineinander übergehen, wenn man folgende Vertauschung der Variablen vornimmt:

$$\left.\begin{array}{l} \tilde{U}_{1x} \rightarrow \tilde{U}_{1y}, \\ \tilde{U}_{k'x} \rightarrow \tilde{U}_{(k'-1)y}; \quad \tilde{U}_{0x} \rightarrow \tilde{U}_{0y}, \\ \quad k' = 4, 3, 2 \end{array}\right\} \tag{24}$$

zyklisch in x, y, z, und zwar geht

$$(S_2) \rightarrow (S_3) \rightarrow (S_4) \rightarrow (S_2). \tag{25}$$

In den ursprünglichen Variablen lautet die Transformation (24):

$$\left.\begin{array}{l} U_{1x} \rightarrow U_{1y}, \\ U_{k'x} \rightarrow U_{(k'-1)y}; \quad U_{0x} \rightarrow U_{0y} \text{ (zyklisch in } x, y, z). \\ \quad k' = 4, 3, 2 \end{array}\right\} \tag{24a}$$

Die Invarianz gegen diese Transformation erkennt man z. B.:

	u_{0x}	u_{0y}	u_{0z}	u_{1x}	u_{1y}	u_{1z}	u_{2x}	u_{2y}	u_{2z}	u_{3x}	u_{3y}	u_{3z}	u_{4x}	u_{4y}	u_{4z}
$\mathfrak{R}_{2x}$	a_2	a_3	a_4	a_7	a_8	a_{11}	a_5	a_6	a_{12}	a_{10}	a_{11}	a_9	a_7	a_9	a_{13}
$\mathfrak{R}_{4y}$	a_4	a_2	a_3	a_{11}	a_7	a_8	a_9	a_{10}	a_{11}	a_{13}	a_7	a_9	a_{12}	a_5	a_6

Bei Anwendung derselben Transformation transformiert sich das System (S_1) in sich. Man erkennt auch hieraus die Sonderstellung des Systems (S_1).

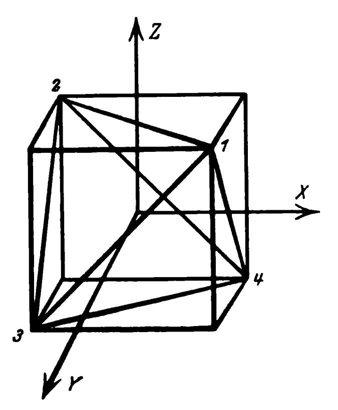


Fig. 1.

Die Transformationen (20), (21), (24) haben alle geometrische Bedeutung, und zwar bedeutet (20) eine Umklappung um die Z-Achse, (21) eine Umklappung um die Y-Achse. Die Umklappung um die X-Achse ergibt keine neue Spaltung, da sie mit den vorigen Operationen durch die Beziehung $X . Y . Z = 1$ verknüpft ist. Die Invarianz gegen (20) und (21) bedeutet also Invarianz gegen die Operationen der Vierergruppe, der Grundsymmetrie des Tetraeders. Die geometrische Bedeutung der Transformation (24a) ist die Drehung um eine der drei-

zähligen Achsen, eine Operation der zyklischen Gruppe, die in Verbindung mit den Operationen der Vierergruppe die Operationen der Tetraedergruppe ergibt.

Aus (25) erkennt man, daß (S_2), (S_3), (S_4) dieselben Eigenwerte besitzen. Wir können uns also darauf beschränken, nur noch ein System, (S_2) z. B., zu behandeln. Die sich ergebenden Schwingungen sind dreifach, aktiv und unpolarisiert, da jede Schwingung zwei Parameter enthält und man deshalb dem elektrischen Moment jede beliebige Richtung im Raume geben kann.

Durch Anwendung des Schwerpunktsatzes:

$$m_0 U_0 + m_1 (U_1 + U_2 + U_3 + U_4) = 0,$$

und des Flächensatzes:

$$m_0 [\mathfrak{r}_0 U_0] + m_1 \{[\mathfrak{r}_1 U_1] + [\mathfrak{r}_2 U_2] + [\mathfrak{r}_3 U_3] + [\mathfrak{r}_4 U_4]\} = 0$$

reduziert sich das System auf folgende zwei Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} (\omega^2 m_1 + A_{00}) \tilde{U}_{1x} + A_{01} \cdot \tilde{U}_{2x} &= 0, \\ A_{10} \cdot \tilde{U}_{1x} + (-\omega^2 m_1 + A_{11}) \tilde{U}_{2x} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Hierin bedeuten die A_{ik}:

$$A_{00} = -a_2\left(1 + 4\frac{m_1}{m_0}\right), \qquad A_{10} = a_3\left(1 + 4\frac{m_1}{m_0}\right),$$

$$A_{01} = 2\,a_4, \qquad A_{11} = a_8 + 2\,a_9 + a_{10} - a_5 - a_6.$$

oder, wenn die a_i in Abhängigkeit von den dynamischen Konstanten des Modells, $P_{kk'}$ und $Q_{\substack{kk'\\hh'}}$, dargestellt werden:

$$\left.\begin{aligned} A_{00} &= -[a^2(Q_1 - Q_2) + P_1]\left(1 + 4\frac{m_1}{m_0}\right), \\ A_{01} &= -[2\,a^2(Q_1 - Q_2) + 8\,a^2(Q_3 - Q_4)], \\ A_{10} &= [a^2(Q_1 - Q_2) + 4\,a^2(Q_3 - Q_4)]\left(1 + 4\frac{m_1}{m_0}\right), \\ A_{11} &= 2\,a^2(Q_1 - Q_2) + 16\,a^2(Q_3 - Q_4 + Q_5 - Q_7). \end{aligned}\right| \tag{27}$$

Für die Eigenfrequenzen erhält man aus (26) durch Nullsetzen der Determinante:

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{1}{2\,m_1}(A_{11} - A_{00}) \pm \sqrt{\frac{1}{m_1^2}(A_{00} \cdot A_{11} - A_{10} \cdot A_{01}) + \frac{1}{4\,m_1^2}(A_{11} - A_{00})^2}. \tag{28}$$

Die Schwingungsformen findet man durch Nullsetzen der Variablen der Systeme (S_1), (S_3), (S_4):

$$U_{1x} = -U_{2x} = U_{3x} = -U_{4x} = U_{1y} = -U_{2y} = -U_{3y} = U_{4y}.$$

$$U_{1z} = U_{2z} = U_{3z} = U_{4z} = -\frac{m_0}{m_1} U_{0z};\ U_{0x} = U_{0y} = 0.$$

Die Eckpartikel schwingen der Mittelpunktspartikel entgegengesetzt, ferner 1 und 2, 3 und 4 einander entgegengesetzt. Die vollständige Bestimmung der Schwingungsform geschieht durch die numerische Rechnung; bei pos. $U_{1x}:U_{1z}$ schwingen die Eckpartikel abwechselnd in das Tetraeder hinein, im anderen Falle (neg. $U_{1x}:U_{1z}$) schwingen die Eckpartikel außerhalb des Tetraeders.

Die Gleichungen (27) und (28) sind unabhängig von jedem speziellen Energieansatz und liefern die Eigenfrequenzen einer jeden 5 atomigen Molekel, auf die die Operationen der Tetraedergruppe anwendbar sind.

4. Numerische Berechnung der Eigenfrequenzen von SO_4^{--}: Der Energieansatz lautet:

$$\Phi = -2Ze^2\sum_{k=1}^{4}\frac{1}{r_{0k}} + 2e^2\sum_{k,j=1}^{4}\frac{1}{r_{kj}} + be^2\sum_{k=1}^{4}\frac{1}{r_{0k}^5}$$
$$+\frac{1}{2\alpha}\sum_{k=1}^{4}\mathfrak{p}_k^2 - Ze\sum_{k=1}^{4}\frac{(\mathfrak{p}_k\mathfrak{r}_{0k})}{\mathfrak{r}_{0k}^3} + 2e\sum_{k,j=1}^{4}\frac{(\mathfrak{p}_k\mathfrak{r}_{kj})}{\mathfrak{r}_{kj}^3}. \tag{29}$$

Die Momente $\mathfrak{p}_k$ stellen sich so ein, daß die Energie als Funktion der $\mathfrak{p}_k$ ein Minimum ist, also

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\mathfrak{p}_{kx}} = 0.$$

Daraus folgt

$$\frac{1}{\alpha}\mathfrak{p}_k = Ze\frac{\mathfrak{r}_{0k}}{r_{0k}^3} - Ze\sum_{\substack{k,j=1\\k\neq j}}^{4}\frac{\mathfrak{r}_{kj}}{r_{kj}^3}. \tag{30}$$

Setzt man (30) in (29) ein, so findet man unter Berücksichtigung von

$$(\mathfrak{r}_{jk}\mathfrak{r}_{ik}) = \frac{1}{2}(\mathfrak{r}_{jk}^2 + \mathfrak{r}_{ik}^2 - \mathfrak{r}_{ji}^2),$$

$$\Phi = -2Ze^2\sum_{k=1}^{4}\frac{1}{r_{0k}} + 2e^2\sum_{k=1}^{4}\sum_{j=1}^{4}\frac{1}{r_{kj}} + be^2\sum_{k=1}^{4}\frac{1}{r_{0k}^5}$$
$$-\frac{\alpha e^2}{2}Z^2\sum_{k=1}^{4}\frac{1}{r_{0k}^4} - 2\alpha e^2\sum_{k=1}^{4}\sum_{j=1}^{4}\frac{1}{r_{kj}^4} + \alpha e^2 Z\sum_{k=1}^{4}\sum_{j=1}^{4}(0k, jk)$$
$$-\alpha e^2\sum_{k=1}^{4}\sum_{j=1}^{4}\sum_{i=1}^{4}(jk, ik).$$

Hierin ist

$$(jk, ik) = \frac{1}{r_{jk}^3 r_{ik}} + \frac{1}{r_{jk} r_{ik}^3} - \frac{r_{ji}^2}{r_{jk}^3 r_{ik}^3}.$$

Aus (6) und (8) erhält man für die dynamischen Konstanten:

$$P_1 = 2\,Z e^2 \frac{1}{r^3} + 2\,\alpha e^2 Z \frac{1}{r^6}\left(Z - \left(\frac{3}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{3}{2}}\right) - 5\,b e^2 \frac{1}{r^7},$$

$$Q_1 = -6\,Z e^2 \frac{1}{r^5} - 3\,\alpha e^2 Z \frac{1}{r^8}\left(4\,Z - \frac{51}{8}\sqrt{\frac{3}{2}}\right) + 35\,b e^2 \frac{1}{r^9},$$

$$Q_2 = \alpha e^2 Z \frac{1}{r^8}\left(\frac{3}{2}\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{3}{2}},$$

$$Q_3 = \frac{1}{4}\,Q^2,$$

$$Q_4 = 0,$$

$$P_2 = -\frac{e^2}{r^3}\left(\frac{3}{4}\right)\sqrt{\frac{3}{2}} - \alpha e^2 Z \frac{1}{r^6}\cdot\frac{3}{8}\sqrt{\frac{3}{2}} + \frac{\alpha e^2}{r^6}\left(\frac{3}{4}\right)^2 \cdot 3,$$

$$Q_5 = \frac{e^2}{r^5}\left(\frac{3}{4}\right)^3 \sqrt{6} + \frac{\alpha e^2}{r^8}\left(\frac{3}{4}\right)^3 \sqrt{\frac{3}{2}} - \frac{\alpha e^2}{r^8}\cdot 5\cdot\left(\frac{3}{4}\right)^4 \cdot \frac{3}{2},$$

$$Q_6 = -\frac{\alpha e^2}{r^8}\left(\frac{3}{4}\right)^5 \cdot \frac{3}{2},$$

$$Q_7 = 0.$$

Die Abstoßungskonstante wird hieraus mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung (11) eliminiert. Setzt man für Z seinen Wert $+\,6$ ein, so wird:

$$P_1 = \frac{e^2}{r^3}\cdot 3{,}674 + \frac{\alpha e^2}{r^6}\cdot 4{,}27,$$

$$a^2 Q_1 = \frac{e^2}{r^3}\cdot 7{,}43 - \frac{\alpha e^2}{r^6}\cdot 16{,}74,$$

$$a^2 Q_2 = \frac{\alpha e^2}{r^6}\cdot 4{,}38,$$

$$a^2 Q_3 = \frac{\alpha e^2}{r^6}\cdot 1{,}094; \qquad a^2 Q_5 = \frac{e^2}{r^3}\cdot 0{,}34 + \frac{\alpha e^2}{r^6}\cdot 0{,}24.$$

Setzt man hierin

$$e = 4{,}77\,.\,10^{-10},\ m_1 = 16\,m_H,\ m_0 = 32\,m_H,\ m_H = 1{,}662\,.\,10^{-24},$$

so bekommt man aus (28):

$$\omega_{1,2}^2 = \left(22{,}98\cdot\frac{1}{r^3} - 30{,}58\cdot\frac{\alpha}{r^6}\right)\cdot 10^4$$

$$\pm\sqrt{\frac{0{,}374}{r^6}\left(-346{,}8 + \frac{\alpha}{r^3}231{,}17 + \frac{\alpha^2}{r^6}577{,}7\right) + \left(22{,}98\cdot\frac{1}{r^3} - 30{,}58\cdot\frac{\alpha}{r^6}\right)^2}\cdot 10^4.$$

Aus den beobachteten Frequenzen bei 9 μ und 16 μ berechnet man r und α, wie in 1 angegeben.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

Bemerkung zur Theorie des Kathodendunkelraumes.

Von **R. Seeliger** in Greifswald.

(Eingegangen am 28. September 1926.)

Über die Entstehung des Kathodendunkelraumes existieren zwei grundsätzlich verschiedene Theorien. Die eine, die wir kurz die Feldtheorie nennen wollen, weil nach ihr die Stärke des elektrischen Feldes im Dunkelraumgebiet die Hauptrolle spielt, nimmt an, daß ein Teil der Lichtemission in den kathodischen Entladungsteilen herrührt von den Wiedervereinigungen zwischen Elektronen und positiven Ionen und daß diese Wiedervereinigungen vor der Kathode durch das dort herrschende starke Feld in bekannter Weise erschwert werden. Gegen diese Argumentation ist an sich nichts einzuwenden; Versuche über die künstliche Erzeugung von Dunkelräumen, über die Intensitätsverteilung im Glimmlicht und anderes mehr scheinen sogar sehr zu ihren Gunsten zu sprechen. Demgegenüber wird nun aber von anderen Forschern überhaupt bestritten, daß ein merklicher Teil des Leuchtens in der Glimmentladung ein Wiedervereinigungsleuchten sei, und es werden auch hierfür Überlegungen beigebracht, die durchaus ernster Beachtung wert sind. Demgemäß geht eine zweite Theorie, die wir kurz als Anregungstheorie bezeichnen wollen, von der Ansicht aus, das Leuchten sei lediglich oder doch in überwiegendem Maße hervorgerufen durch unmittelbare Elektronenstöße und der Dunkelraum sei zu erklären durch die verschiedenen Formen der Anregungsfunktionen der einzelnen Frequenzen. Zu quantitativen Resultaten hat es freilich noch keine der beiden Theorien gebracht und auch die Schärfe des Glimmsaumes und die für die Reihenfolge der Intensitätsanstiege im Glimmsaum gefundene „Glimmsaumregel“ noch nicht wirklich befriedigend erklären können. Während dieses Manko der Theorien aber wohl sicher nur sekundäre Gründe hat und aus der außerordentlichen Kompliziertheit der Vorgänge vor der Kathode zu verstehen ist (worauf ich hier nicht näher eingehen will), handelt es sich bei der Wahl zwischen den beiden genannten Theorien um eine Frage von grundsätzlicher Bedeutung, nämlich um eine Diskussion darüber, wieweit denn überhaupt an der Lichtemission der kathodischen Entladungsteile Stoßleuchten und Wiedervereinigungsleuchten beteiligt sind. Ich möchte deshalb auf einen experimentellen Befund aufmerksam machen, der in diesem Zusammenhang meines Wissens ganz unbeachtet geblieben ist,

obwohl er sich, wie mir scheint, sogar zu einer Entscheidung zwischen den beiden Theorien verwerten läßt.

Wie Wehnelt und Jachan gezeigt haben, kann man den Kathodenfall durch künstliche Auslösung von Elektronen aus der Kathodenoberfläche beliebig klein machen. Wie sich dabei weiter zeigte, bleibt aber bei dieser Erniedrigung des Kathodenfalles das Phänomen des Dunkelraumes und des scharfen Glimmsaumes — dies letztere nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Hrn. Wehnelt — durchaus bestehen und es zieht sich lediglich der Dunkelraum zusammen; und zwar nimmt die Dunkelraumdicke kontinuierlich mit dem Kathodenfall ab. Die Anregungstheorie kommt durch diesen Befund nun offenbar in die größten Schwierigkeiten. Denn bei ihr kommt es auf die Absolutgeschwindigkeiten der stoßenden Elektronen, d. h. auf die totale überhaupt verfügbare beschleunigende Potentialdifferenz an. Es müßte denn sein, daß durch einen merkwürdigen und ernstlich wohl kaum glaubhaften Zufall sich die Emissionsverhältnisse im Dunkelraum gerade umkehren, so daß bei kleinem Dunkelraum die Frequenzen schwach emittiert werden, die bei großem (normalem) Dunkelraum intensiv sind, und umgekehrt. Zudem müßte sich dies in einer auffallenden Änderung der Farbe des Dunkelraumes bemerkbar machen, die der Beobachtung nicht hätte entgehen können, von der jedoch nichts berichtet wird. Nach der Feldtheorie hingegen ist der genannte Befund ganz verständlich. Denn da sich mit dem Kathodenfall zugleich die Dunkelraumdicke vermindert, bleibt im Dunkelraumgebiet das für diese Theorie notwendige starke Feld erhalten. Zwar fehlen noch die simultanen Messungen von Kathodenfall und Dunkelraumdicke, die zu einem quantitativen Beweis erforderlich sind; von prinzipiellen Schwierigkeiten aber, wie sie im Gegensatz zur Feldtheorie die Anregungstheorie hier vorfindet, kann jedenfalls nicht die Rede sein.

Das Ergebnis der Untersuchungen über die Beweglichkeit kleiner Kugeln im Gase und deren elektrische Ladungen.

Von **F. Ehrenhaft** in Wien.

(Eingegangen am 3. August 1926.)

Es werden die bisherigen Ergebnisse der empirischen Bestimmungen der Beweglichkeit flüssiger und fester Probekörper von Radien bis $1 \cdot 10^{-5}$ cm zusammengefaßt. In allen bisher untersuchten Fällen ergibt sich ausnahmslos das einheitliche von den Bewegungsvorgängen großer Kugeln im Gase bekannte Widerstandsgesetz. Aus der Beweisführung selbst folgt, daß die Voraussetzung der Kugelgestalt und der normalen Dichte für die Größenbestimmung der Probekörper streng erfüllt ist. Die Ladungen der Probekörper mit Kapazität unter $3 \cdot 10^{-5}$ cm sind vielfach kleiner als das sogenannte Elementarquantum der Elektrizität bis zum halben Werte dieses.

Schon 1910 hat der Verfasser als Richtlinie für die Bestimmung der Größe und des Gewichtes kleiner mikroskopisch nicht mehr ausmeßbarer einzelner Probekörper den Gedanken ausgesprochen, daß das Widerstandsgesetz für die gleichförmige Bewegung solcher Kugeln im widerstehenden Mittel lediglich unter Heranziehung solcher Gesetzmäßigkeiten zu bestimmen sei, die von jeder Beziehung zur Ladung der Probekörper frei sind. Daher hat der Verfasser späterhin die Farbe des selektiv von den einzelnen Probekörpern zerstreuten Lichtes zur Größenbestimmung herangezogen.

Anschließend an meine und E. Wassers in dieser Zeitschrift veröffentlichte Untersuchung, in der durch Messung der Geschwindigkeit des Probekörpers bei verschiedenen Gasdrucken die Beweglichkeit einzelner Partikel der Größenordnung 10^{-5} cm bestimmt wurde, gelangt dieses Problem durch die in meinem Institut entstandenen Arbeiten von H. Trebitsch und M. Reiss zum Abschluß. Von diesen werden ebenso wie bei Mattauch, der ein Widerstandsgesetz ohne Voraussetzung über die Ladung für Kugeln kleiner Dichte (Öl) bereits ermittelt hatte, rein mechanistische Vorgänge herangezogen. In nachfolgenden Abhandlungen werden nun kleine Tröpfchen mittlerer Dichten sowie feste Kugeln behandelt.

Aus allen diesen Untersuchungen erhellt, daß sich die Beweglichkeit für feste und flüssige Kugeln beliebiger Dichte bis 4,2 der Radiengrößen bis zu $1 \cdot 10^{-5}$ cm, also bis zum vierten Teil der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes einheitlich in jener Form ergibt, welche M. Knudsen

Substanz		Dichte σ	Konstanten des Wider[...] A	D
Tröpfchen von Öl		0,93	0,898 ± 0,042 [1])	0,312
Tröpfchen einer konz. wässerigen Lösung von	(Thoulet) $K_4Hg_2J_4$ . .	3,01	0,943 ± 0,061	0,169
	$BaHgJ_4$ . . .	3,50	0,879 ± 0,051	0,229
Feste Kugeln von Selen$_I$		4,26	1,034 ± 0,091	0,172
Feste Kugeln von Selen$_{II}$		4,26	0,956 ± 0,019	

und S. Weber experimentell durch Beobachtung der Dämpfung von Schwingungen großer Kugeln (etwa 0,5 cm Radius) fanden. Die Beweglichkeit ist also darstellbar in der Form:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + \frac{l}{a}\left(A + D e^{-c\frac{a}{l}}\right)\right].$$

Hierin ist: μ der Koeffizient der inneren Reibung des die Kugel umgebenden Gases, a der Radius der Kugel, A, D und C sind konstante Größen; deren erste ist für die Neigung der Beweglichkeitskurve in Abhängigkeit vom Drucke maßgebend. C und D sind die Konstanten einer Korrektur, welche die Krümmung der Kurve festhält; das Produkt A in die mittlere freie Weglänge l ist bekanntlich die Gleitung der Kugel im Gase. Die untere Grenze von A ist 0,7; $A + D$ soll für sehr kleine Kugeln, für die also $\frac{l}{a} \gg 1$, eine Konstante um den Wert 1,164 sein.

In obiger Tabelle ist die ganze Übersicht über das bisher vorgegebene Material, dem eine Statistik von 467 Punkten mit wenigstens 10000 Einzelmessungen zugrunde liegt, zusammengestellt.

Aus dieser Übersicht folgt:

1. Es handelt sich bei jeder dieser Substanzen um ein einheitliches Material (siehe wahrscheinlicher Fehler der A), also um Kugeln von untereinander gleicher Dichte.

2. Unter der Voraussetzung, daß die verschiedenen Substanzen verschiedene Dichte haben, und zwar, daß die zerstäubten Tröpfchen des Öles und die zerstäubten schweren Flüssigkeiten (Thoulets-Lösung usw.) die pyknometrisch bestimmten Dichten des Öles und der zerstäubten

[1]) Die Konstante A ist mit ihrem wahrscheinlichen Beobachtungsfehler angegeben.



standsgesetzes		n [1])	Radien $a \cdot 10^5$ cm	Kleinste direkt gemessene Ladung $e \cdot 10^{10}$	Beobachter
C	$A + D$				
2,37	1,210	146	3,59—11,52	4,67	J. Mattauch [2])
1,54	1,112	30	1,96— 4,21	3,75	F. Ehrenhaft und E. Wasser [3])
2,61	1,108	110	1,13— 3,25	3,26	M. Reiss [4])
2,77	1,206	155	1,30— 3,72	2,80	J. Mattauch ger. H. Trebitsch [5])
2,77	1,206	26	3,19— 5,55	2,56	Ehrenhaft und Konstantinowsky ger. H. Trebitsch [6])

Lösungen, bzw. die durch Verdampfung erzeugten festen Selenkugeln die Dichte des molaren Selens haben, ergeben sich für jede der genannten Substanzen einheitliche Widerstandsgesetze, die in den maßgebenden Konstanten untereinander nahezu gleich sind.

A (und diese ist hauptsächlich von Belang) liegt in den ganz engen Grenzen 0,88 bis 1,03; aber auch die C und D, die im Hauptresultat nur ganz unwesentliche Korrekturen (vgl. Ehrenhaft-Wasser, ZS. f. Phys. **37**, 828, 1926; Phil. Mag. **2**, 37, 1926, Nr. 7) ergeben und der leichten Krümmung der Beweglichkeit in Abhängigkeit vom Gasdruck gerecht werden, stimmen untereinander ausreichend überein. Bildet man die Summe $A + D$, so folgt als Gesamtresultat aus allen über 10000 Messungen 1,15.

3. Aus der ganz auffallenden Gleichheit der so ermittelten Beweglichkeit der Kugeln verschieden dichter Substanzen folgt, daß die Voraussetzung, unter der diese Gesetzmäßigkeit abgeleitet wurde (Dichte des kompakten Materials des Öles, der Thouletsschen Lösung usw. des Selens), gerechtfertigt ist.

Das summarische, auf Grund mechanischer Gesetzmäßigkeiten erschlossene Resultat ergibt also jene Größen dieser submikroskopischen Kugeln, die ich bereits 1914 in meiner Abhandlung „Ein optischer Weg zur Bestimmung mikroskopisch nicht mehr meßbarer Einzelpartikel“ aus der Farbe des von den einzelnen Kügelchen abgebeugten Lichtes erschlossen hatte.

[1]) n bedeutet die Anzahl der zur Gesamtausgleichsrechnung verwendeten Punkte.

[2]) J. Mattauch, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.

[3]) F. Ehrenhaft und E. Wasser, ebenda **37**, 820, 1926.

[4]) Ebenda **39**, 623, 1926.

[5]) Ebenda **39**, 607, 1926.

[6]) F. Ehrenhaft und D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **63**, 773, 1920.

Die elektrischen Ladungen lassen sich nun unabhängig von der Ermittlung des Widerstandsgesetzes finden. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Ladungen der kleinen Probekörper unter $3,5 \,.\, 10^{-5}$ cm Kapazität vielfach kleiner als das sogenannte Elementarquantum der Elektrizität sind und bis zur Hälfte dieses Wertes direkt gemessen werden können.

Die Untersuchungen über die Widerstandsgesetze an Kugeln mit der Dichte über 5 (Hg, Metalle, Edelmetalle) sind im Institut in Behandlung. Auf Grund vorangeführter Ergebnisse ist die Frage über das Elementarquantum der Elektrizität von dieser weiteren Untersuchung bereits unabhängig.

Wien, III. physikalisches Insitut der Universität, Juli 1926.

Die Beweglichkeit von festen Kugeln der Radiengrößen bis $1 \cdot 10^{-5}$ cm und deren elektrische Ladungen.

Von **Heinrich Trebitsch** in Wien.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1926.)

Während bis jetzt nur für Flüssigkeiten, nämlich Öl und wässerige Lösungen von Kaliumquecksilberjodid und Bariumquecksilberjodid, ein Beweglichkeitsgesetz der Form

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + \frac{l}{a}\left(A + D e^{-C\frac{a}{l}}\right)\right]$$

aufgestellt wurde, konnte ein solches hier zum erstenmal an einem festen Körper, an Selen, nachgewiesen werden. Aus der Einheitlichkeit des Widerstandsgesetzes ergibt sich, daß das verwendete Untersuchungsmaterial der Größenordnung 10^{-5} cm reguläre Dichte und kugelförmige Gestalt besitzt. Von 31 mit den gemeinsamen Konstanten A, D und C berechneten Selenteilchen weisen sieben Ladungswerte auf, die um 21 bis 46 Proz. das sogenannte Elementarquantum der Elektrizität unterschreiten. Diese Tatsache gewinnt dadurch an Bedeutung, daß sie, wie aus der bekannten $A^2\sigma$-Beziehung hervorgeht, unmöglich als Folge einer Dichteabweichung gedeutet werden kann. Übrigens stellen auch Ultraviolettphotographien der Probekörper deren kugelförmige Gestalt außer Zweifel. Also müssen die hier auftretenden Ladungswerte als reell angesehen werden. — Aus dem Charakter der Kurvenschar $u = e \cdot B$ die Existenz elektrischer Quanten zu erschließen, wie dies von Seiten Mattauchs geschieht, ist aus mathematischen Gründen unerlaubt. Dazu müßte man nämlich annehmen, daß die Ladung keine Funktion des Radius sei. Diese Voraussetzung ist aber der Schlußfolgerung äquivalent.

Es gehört wohl zu den interessantesten Problemen der neuen Physik, die fragliche Existenz von kleinsten Teilchen der Elektrizität (Elektronen) einwandfrei zu begründen oder zu verwerfen. Hatte man zunächst zur Deutung der elektrochemischen Gesetze von Faraday das Vorhandensein elektrischer Quanten angenommen und durch Mittelwertbildung ihre Größe bestimmt, so wurde erst durch Ehrenhaft auf die Unmöglichkeit hingewiesen, auf Grund eines solchen Verfahrens eindeutige Schlüsse zu ziehen. Dies begründete er damals damit, daß eine beliebige Gesamtheit von Ladungen um einen gemeinsamen Mittelwert schwanken könne, ohne daß die einzelnen Ladungen einander gleich wären. Letzteres zu entscheiden wäre nur dadurch möglich, daß man an einzelnen sehr kleinen Teilchen selbst die Ladung bestimmt. Dies ist der Grundgedanke der sogenannten Individualbeobachtung.

In einem Kondensator mit horizontalen Platten werden einzelne Partikel unter dem Einfluß der Schwere und eines elektrischen Feldes senkrecht zur Beleuchtungsrichtung beobachtet. Nun ist bei einer im widerstehenden Mittel erfolgenden Bewegung die erlangte Endgeschwindigkeit der einwirkenden Kraft proportional, und da dies auch, wie wiederholt

nachgewiesen wurde, für die hier in Betracht kommende Größenordnung (10^{-5} bis 10^{-6} cm Radius) gilt, so bestehen zwischen der Fallgeschwindigkeit v_f, der Steiggeschwindigkeit v_s und den entsprechenden Kräften die beiden Beziehungen:

$$v_f = B \cdot m g, \tag{1}$$

$$v_s = B \cdot (e E - m g). \tag{2}$$

Hier bedeuten m die Masse, e die Ladung der Partikel, E die Spannung und g die Erdbeschleunigung. Den Proportionalitätsfaktor B heißt man die Beweglichkeit. Handelt es sich um eine Kugel vom Radius a, die sich in einer Flüssigkeit mit dem Reibungskoeffizienten μ bewegt, so ergibt sich nach Stokes B zu $\frac{1}{6 \pi \mu a}$. Erfolgt jedoch die Bewegung im Gase, so wird B außer von a nun auch eine Funktion der mittleren freien Weglänge l des Gases und nimmt nach Cunningham die Gestalt an:

$$B = \frac{1}{6 \pi \mu a}\left[1 + A \frac{l}{a} + A_1 \left(\frac{l}{a}\right)^2 + \cdots\right], \tag{3}$$

wobei A im Intervall 0,7 bis 1,6 liegen soll. Wie man sieht, geht obige Beziehung für den Fall der Flüssigkeit ($l = 0$) in die Stokessche Formel über. Sollen nun aus den Gleichungen (1) und (2), in denen g und E bekannt, v_f und v_s aber aus der Beobachtung zu bestimmende Größen sind, e und m bzw. e und a bestimmt werden, so ist allein die genaue Kenntnis des Zahlenwertes B von entscheidender Bedeutung. Daraus erhellt, daß die Grundaufgabe einer jeden Größen- und Ladungsbestimmung in der Ermittlung des Widerstandsgesetzes besteht. Ein solches stellt zwar Millikan für Öl auf, geht jedoch dabei von der Existenz eines elektrischen Elementarquantums aus. Da letzteres aber gerade Untersuchungsobjekt des Widerstandsgesetzes bildet, ist bei der Entwicklung eines solchen eine derartige Annahme unstatthaft. Das ist der Grund, warum Ehrenhaft schon in den Jahren 1910 und 1911 und neuerdings am Naturforschertag in Jena (1921) eine Methode fordert, die von jeder Voraussetzung über Teilbarkeit der Elektrizität frei ist [1]. Nun ist es gelungen, ein dieser Forderung genügendes einfaches Verfahren auszuarbeiten, das im wesentlichen darin besteht, jeden Probekörper bei einigen Gasdrucken zu beobachten. E. Meyer und W. Gerlach [2] haben als erste einen und denselben Probekörper bei verschiedenen Gasdrucken beobachtet. Aus dem dabei sich ergebenden Zusammenhang zwischen Fall- bzw. Steiggeschwindigkeit und Gasdruck kann das Widerstandsgesetz

[1] Phys. ZS. 22, 617, 1921.

[2] Elster und Geitel-Festschrift, S. 196, 1915.

hergeleitet werden. Ein solches wurde in dieser Weise zunächst für Öl von Mattauch entwickelt. Da das hierbei verwendete Untersuchungsmaterial Radien von 3,5 bis $11{,}5 . 10^{-5}$ cm aufwies, nach Ehrenhaft aber Ladungsunterschreitungen in erster Linie an Partikeln noch kleinerer Kapazität zu erwarten sind, wurden als zwei weitere Substanzen wässerige Lösungen von Kaliumquecksilberjodid und Bariumquecksilberjodid untersucht. Wirklich konnte man hier noch kleinere Radien (bis $1{,}2 . 10^{-5}$ cm) finden und in beiden Fällen ein normales Widerstandsgesetz nachweisen. Die bis jetzt der Evakuierungsmethode unterworfenen Stoffe waren, wie obige Aufzählung zeigt, durchweg Flüssigkeiten. Es wird deshalb für die Beurteilung des ganzen Fragenkomplexes vielleicht von Bedeutung sein, dasselbe Verfahren nun auch auf einen festen Körper anzuwenden. Als solcher wurde Selen gewählt. Zwei Selenteilchen wurden, jedes bei zwei Drucken, zum erstenmal von J. Parankiewicz im Jahre 1918, fünf Teilchen, jedes bei wenigstens vier Drucken, im Jahre 1919 von Ehrenhaft und Konstantinowsky untersucht. Ausführlichere Messungen stammen schließlich von Mattauch, der im Jahre 1925 etwa 50 Selenteilchen, wieder jedes bei einigen Drucken, anläßlich seiner photophoretischen Studien beobachtet hat. Die Messungsprotokolle der beiden letzterwähnten Untersuchungen wurden nun von der Leitung des dritten physikalischen Instituts zur Verfügung gestellt und so die nachfolgende Arbeit ermöglicht.

Ist der von Cunningham gelieferte Ausdruck (3) auch für die Größenordnung richtig, mit der wir es hier zu tun haben, so müssen wir für die Beweglichkeit B den Ansatz machen

$$B = \frac{1}{6 \pi \mu a} f\left(\frac{l}{a}\right) \tag{4}$$

und hierbei den Faktor $f(l/a)$ als zu bestimmende Funktion betrachten. Zur Ermittlung derselben für jeden Probekörper dienen die aus den Messungen zu gewinnenden Beziehungen zwischen Fall bzw. Steiggeschwindigkeiten und Gasdruck. Wir könnten dabei unter alleiniger Voraussetzung einer Konstanz der Masse die Gleichung (1) benutzen; da nun Fall- und Steiggeschwindigkeiten durch Strömungen im Kondensator gefälscht sein können, ziehen wir es vor, mit einer Gleichung zu rechnen, welche die Summe beider enthält. Addieren wir (1) und (2) und dividieren beide Seiten der so erhaltenen Gleichungen durch E, so erhalten wir die Beziehung[1])

$$u = e . B, \tag{5}$$

[1]) Mit den u-Werten rechnet zum erstenmal Sexl, ZS. f. Phys. **26**, 371, 1924.

Tabelle 1.

Nr. 56		Nr. 27		Nr. 24		Nr. 58		Nr. 29		Nr. 32	
Druck in mm	Schwebe-spannung	Druck in mm	Schwebe-spannung	Druck in mm	Schwebe-spannung	Druck in mm	Schwebe-spannung	Druck in mm	Schwebe-spannung	Druck in mm	Schwebe-spannung
749	0,215	757	0,237	753	1,900	745	0,180	747	0,593	747	0,168
236	0,222	273	0,257	250	1,926	240	0,179	256	0,607	270	0,167
153	0,219	158	0,252	155	1,888	152	0,168	154	0,593	162	0,154
95	0,226	119	0,241	114	1,860	92	0,166	103	0,595	114	0,150
741	0,221	91	0,231	96	1,889	748	0,173	76	0,596	85	0,151
—	—	65	0,221	73	1,881	—	—	57	0,594	739	0,160
—	—	—	—	62	1,876	—	—	742	0,606	—	—

worin $u = \frac{v_f + v_s}{E}$ bedeutet. Daß sich bei kleinen Massenschwankungen v proportional mit a^2, u dagegen nur proportional mit $1/a$ ändert, ist ein zweiter Grund für die Verwendung der Gleichung (5). Aus Tabelle 1 ist übrigens an Hand der Schwebespannungen die gute Massenkonstanz der Probekörper zu ersehen. Fig. 1 zeigt nun die Abhängigkeit der u-Werte von der mittleren freien Weglänge l des Gases für einige Partikel. Da die Kurven fast durchweg eine leichte Krümmung nach aufwärts zeigen, wurde für u der Ansatz gemacht:

$$u = \alpha + \beta l + \gamma l^2. \qquad (6)$$

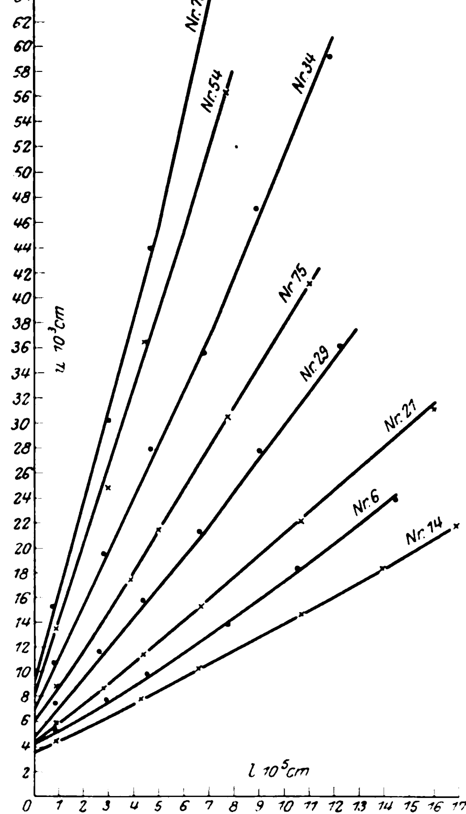


Fig. 1.

Dies würde bedeuten, daß $f(l/a)$ quadratisch von l/a abhängt und B die Gestalt hat:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + A\frac{l}{a} + A_1\left(\frac{l}{a}\right)^2\right] \qquad (7)$$

Wurde nun eine Partikel bei n verschiedenen Drucken gemessen, liegen also n zusammen-

gehörige Wertepaare von u und l vor, so liefert uns (6) ebenso viele Gleichungen zur Bestimmung von α, β und γ.

Diese drei Konstanten wurden für alle diejenigen Probekörper der Mattauchschen Messungen, die bei mindestens vier verschiedenen Drucken beobachtet worden waren, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Wir machen nun die Voraussetzung, daß die Teilchen die Dichte σ des kompakten Materials haben und von kugelförmiger Gestalt sind. Letzteres wurde durch Prof. Köhler in Jena und E. Sax im Ehrenhaftschen Institut an noch viel kleineren Selenteilchen wiederholt durch Ultraviolettphotographie nachgewiesen[1]). Wir dürfen also setzen:

$$m g = \frac{4 a^3 \pi}{3} \sigma g. \tag{8}$$

Nun ist

$$e = \frac{m g}{E^*}, \tag{9}$$

wenn wir unter E^* die sogenannte Schwebespannung verstehen, das ist diejenige Spannung, welche dem Gewicht der Partikel das Gleichgewicht hält. Man gelangt so unter Berücksichtigung von (7) und (8) zu folgender Gestalt der Gleichung (5)

$$u = \frac{2}{9} \frac{a^2 \sigma g}{\mu E^*} + \frac{2}{9} \frac{\sigma g}{\mu E^*} a \cdot A \cdot l + \frac{2}{9} \frac{\sigma g}{\mu E^*} A_1 \cdot l^2.$$

Da nun

$$\frac{2}{9} \frac{a^2 \sigma g}{\mu E^*} = \alpha, \quad \frac{2}{9} \frac{\sigma g}{\mu E^*} a \cdot A = \beta, \quad \frac{2}{9} \frac{\sigma g}{\mu E^*} \cdot A_1 = \gamma, \tag{10}$$

können wir aus α den Radius a und mit diesem wieder aus (9) unter Zuhilfenahme von (8) die Ladung e der Partikel, aus β und γ aber die Größen A und A_1, d. h. seine Beweglichkeit bestimmen. Daß dieses Rechenverfahren und namentlich die Berechnung von a aus α, was einer Extrapolation der Beobachtungen auf $l = 0$ entspricht, sicher erlaubt ist, zeigt am besten Tabelle 2, welche diejenigen Partikel enthält, die

Tabelle 2.

	Se-Probekörper Nr. 67	Se-Probekörper Nr. 81	Se-Probekörper Nr. 79
$a_1 \cdot 10^5$ cm in N_2 . . .	3,011	1,883	2,435
$a_1 \cdot 10^5$ cm in H_2 . . .	2,987	1,788	2,420
Differenz in Prozenten	0,8	5,0	0,6

[1]) Ehrenhaft und Wasser, ZS. f. Phys. **37**, 820, 1926.

Tabelle 3.

Pk. Nr.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	$u \cdot 10^3$ cm/sec	$\alpha \cdot 10^3$	β	$\gamma \cdot 10^{-5}$	$a_1 \cdot 10^5$ cm	$e \cdot 10^{10}$ el.-st. E.	A	$\frac{e}{A}$	A_1	Atm.-Druck	n
59	1,45	8,72	6,21	293,81	3,08	1,45	2,98	0,69	4,36	0,01	755,1	5
38	1,62	14,91	7,54	728,95	0,35	1,23	3,06	1,19	2,59	0,00	742,9	5
58	1,83	10,18	5,82	434,18	2,95	1,38	2,67	1,03	2,59	0,00	745,0	5
73	2,12	15,25	8,93	666,65	13,42	1,50	4,44	1,11	3,97	0,03	748,9	5
32	2,20	13,34	7,52	627,93	0,99	1,50	3,75	1,25	2,99	0,00	739,2	6
56	2,24	10,42	6,54	383,61	0,62	1,65	3,59	0,97	3,70	0,00	748,9	5
54	2,57	13,55	7,97	573,57	7,72	1,66	4,40	1,20	3,68	0,03	753,7	5
81	2,59	12,98	8,30	379,56	18,47	1,88	5,18	0,86	6,01	0,08	748,2	4
40	2,65	8,43	5,92	264,27	1,18	1,83	3,60	0,82	4,41	0,01	749,5	4
65	2,73	10,61	7,18	337,77	10,79	1,86	4,43	0,88	5,06	0,05	744,7	6
34	2,73	10,66	6,82	421,92	2,06	1,82	4,12	1,13	3,66	0,01	730,2	6
27	2,74	11,57	6,93	467,64	1,31	1,76	4,06	1,22	3,33	0,01	757,2	6
10	3,27	8,46	5,73	282,23	1,58	1,97	3,74	0,97	3,85	0,01	745,5	7
76	3,30	7,95	5,58	304,36	3,38	2,11	3,90	1,15	3,39	0,03	751,7	6
75	3,88	8,72	5,91	293,38	2,45	2,23	4,37	1,11	3,95	0,02	749,7	6
74	4,07	7,82	5,58	237,15	2,51	2,35	4,34	1,00	4,35	0,03	747,1	6
29	4,39	7,40	4,61	223,10	3,65	2,29	3,50	1,11	3,16	0,04	747,4	7
79	4,50	8,17	5,54	269,20	1,68	2,44	4,47	1,18	3,77	0,02	752,4	6
33	5,55	6,32	4,64	165,00	1,98	2,78	4,28	0,99	4,34	0,03	742,2	7
8	5,59	4,81	3,79	98,62	2,21	2,89	3,63	0,75	4,84	0,05	749,2	4
21	6,08	5,91	4,31	160,73	0,48	2,97	4,23	1,11	3,83	0,01	752,7	7
28	6,13	6,20	4,78	150,43	2,43	2,98	4,72	0,94	5,04	0,05	745,5	7
67	6,21	5,75	4,30	154,12	1,19	3,01	4,30	1,01	4,27	0,03	742,0	6
6	7,47	5,21	4,06	116,68	1,54	3,28	4,41	0,94	4,68	0,04	739,3	7
16	8,16	4,88	3,70	119,14	0,53	3,48	4,27	1,12	3,82	0,02	739,9	5
24	8,34	4,39	3,44	97,38	0,49	3,51	4,00	0,99	4,04	0,02	753,3	10
14	9,40	4,54	3,65	92,50	0,84	3,75	4,55	0,95	4,78	0,03	739,8	7

sowohl in Stickstoff als auch in Wasserstoff bei verschiedenen Drucken gemessen worden waren. Die Übereinstimmung der Radien ist überaus gut. Die größte Abweichung zeigt dabei Partikel 81, welcher Umstand vielleicht auf leichtes Verdampfen während des Gaswechsels zurückzuführen ist. Tabelle 3 zeigt die individuellen Konstanten aller in N_2 gemessenen Partikel. Man sieht, daß fast durchweg mit steigender Fallgeschwindigkeit die zugehörigen Radien wachsen, was nach Gleichung (1) bei einem einheitlichen Widerstandsgesetz auch der Fall sein muß. Umstellungen wären nur bei den vier Partikeln 40, 34, 27 und 29 vorzunehmen, was hauptsächlich dem geringen Radienunterschied der Nachbarpartikel und damit dem starken Einfluß einer Fehlerüberdeckung zuzuschreiben ist. Die Werte der Konstanten A liegen innerhalb der theoretischen Grenzen und ergeben ungefähr den Mittelwert 1. Die größte Abweichung davon weist dabei Pk. Nr. 59 mit dem A-Werte 0,68 auf. Tatsächlich zeigt das Messungsprotokoll, daß dieses Teilchen wie kein anderes zu sehr viel Nebenuntersuchungen benutzt, dabei wiederholt mit einem Radiumpräparat auf- und abgeladen wurde, so daß seine Messungsdaten als für den vorliegenden Zweck ungeeignet zu betrachten sind. Obwohl seine als nicht reell anzusehenden Konstanten das Resultat keineswegs beeinflussen könnten, wurden sie trotzdem für die folgenden Rechnungen nicht mehr verwendet.

Setzt man den Ausdruck für B aus Gleichung (4) in (5) ein und bedenkt, daß $\frac{e}{6\pi\mu a}$ nach obigem gleich ist α, so gelangt man zur Beziehung

$$\frac{u}{\alpha} = f\left(\frac{l}{a}\right).$$

Wir bilden nun für jeden Probekörper und jeden Druck die zusammengehörigen Werte von l/a und u/α. Tragen wir ersteren als Abszisse, letzteren als Ordinate auf, so liefert uns jede Partikel gerade so viele Punkte, als sie bei verschiedenen Drucken gemessen worden war. Das so erhaltene Diagramm veranschaulicht Fig. 2. Mit Ausnahme der Punkte von Pk. 59 (welche durch kleine Kreuze gekennzeichnet sind) streuen alle übrigen Punkte sehr gut um die eingezeichnete Kurve. Dies ist nur dadurch möglich, daß ein für alle Partikel gemeinsames Fallgesetz existiert. Machen wir zur Ermittlung desselben für $f(l/a)$ den Ansatz [1]).

$$f\left(\frac{l}{a}\right) = 1 + \frac{l}{a}\left(A + D\,e^{-C\frac{a}{l}}\right), \qquad (11)$$

---

[1]) M. Knudsen und S. Weber, Ann. d. Phys. **36**, 981, 1911.

so werden wir dem Bilde der Fig. 2 (leichte Krümmung nach aufwärts) wohl am besten gerecht. Durch zweimaligen Ausgleich wurden nun die Konstanten A, D und C aus 155 Gleichungen[1]), welche die zusammengehörigen Wertepaare $\left(\frac{u}{a}, \frac{l}{a}\right)$ lieferten, ermittelt und dabei als Näherungswerte (D und C treten ja nicht linear auf) für A 0,9, für D 0,3 und für C 1,3 benutzt. Es ergaben sich so die Werte:

$$A = 1{,}034, \quad D = 0{,}172, \quad C = 2{,}773.$$

(Der wahrscheinliche Fehler von A beträgt $\pm 0{,}091$.) Mit diesen Konstanten wurden Radien, Ladungen und α-Werte (diese sind ja Funktionen

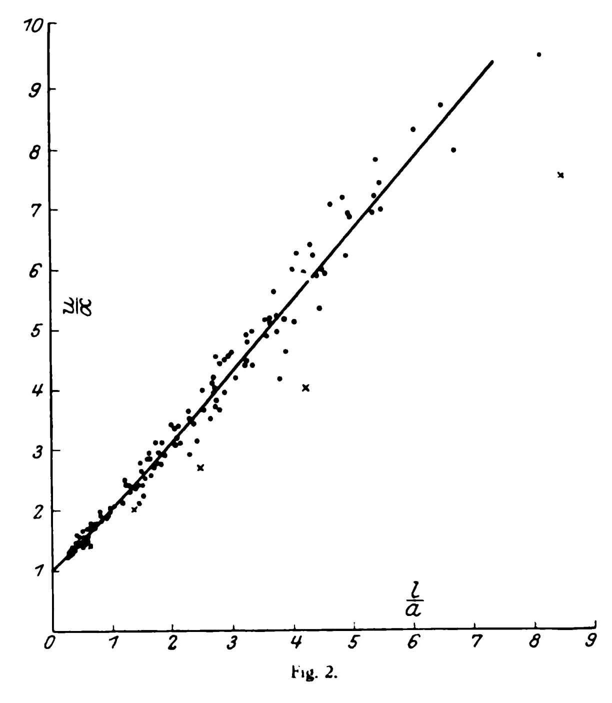


Fig. 2.

von a) für alle Pk. aus den Anfangspunkten bei Atmosphärendruck berechnet und sind in Tabelle 4 angegeben. Die Radien liegen zwischen 1,3 bis $3{,}7 \cdot 10^{-5}$ cm und sind von den als Näherungswerte benutzten a_1 nicht sonderlich verschieden. Die größte Radiendifferenz ist bei Pk. 8 vorhanden, entsprechend dem Umstand, daß auch seine Punkte in Fig. 2

1) Mit den fünf schlechten Punkten von Pk. 59, welche zum Ausgleich nicht verwendet wurden, wären es 160 Gleichungen gewesen. Ebenso viele Punkte enthält, wenn man die zusammenfallenden hinzuzählt, Fig. 2.



Tabelle 4.

Pk. Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	$a - a_1$ in Proz.	$e \cdot 10^{10}$ el.-st. E.	α	Pk. Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	$a - a_1$ in Proz.	$e \cdot 10^{10}$ el.-st. E.	α
38	1,303	— 6,3	3,686	8,533	75	2,273	— 1,8	4,616	6,129
58	1,405	— 1,7	2,803	6,018	74	2,335	+ 0,4	4,285	5,535
73	1,537	— 2,6	4,699	9,373	29	2,453	— 6,9	4,319	5,311
32	1,573	— 4,7	4,310	8,274	79	2,527	— 3,7	4,963	5,924
56	1,662	— 0,5	3,633	6,592	33	2,848	— 2,3	4,433	4,713
54	1,741	— 4,6	5,044	8,735	8	2,627	+ 10,4	3,066	3,519
81	1,841	+ 2,2	4,841	7,928	21	3,030	— 2,2	4,520	4,498
40	1,753	+ 4,3	3,164	5,439	28	2,940	+ 1,2	4,551	4,670
65	1,831	+ 1,6	4,212	6,942	67	3,027	— 0,5	4,369	4,353
34	1,833	— 0,7	4,211	6,928	6	3,259	+ 0,5	4,292	3,972
27	1,852	— 4,8	4,692	7,639	16	3,534	— 1,6	4,480	3,823
10	1,957	+ 0,6	3,675	5,657	24	3,509	— 0,1	4,013	3,449
76	2,085	+ 1,1	3,767	5,447	14	3,724	+ 0,8	4,441	3,596

ziemlich schlecht liegen. Auch diesmal wachsen die Radien nicht immer genau mit den Fallgeschwindigkeiten. Die Umstellungen sind jedoch, wie man sieht, nicht sehr wesentlich. (Der Größenunterschied von Nachbarpartikeln der Zusammenstellung ist prozentuell nicht sehr groß.) Eine Ausnahme bildet wieder Partikel 8. Ihr etwas gröberes Herausfallen erklärt sich vielleicht dadurch, daß sie zu den wenigen rechnerisch behandelten Probekörpern gehört (es sind hier im ganzen drei), die bei bloß vier Drucken gemessen worden waren. Dies dürfte für die exakte Auswertung von Partikeln hier vorliegender Größe zu wenig sein. Bildet man mit den neuen Radien und Ordinatenabschnitten abermals die Werte $\frac{l}{a}$ und $\frac{u}{\alpha}$, so gelangt man zu dem Bilde der Fig. 3, in dem sich

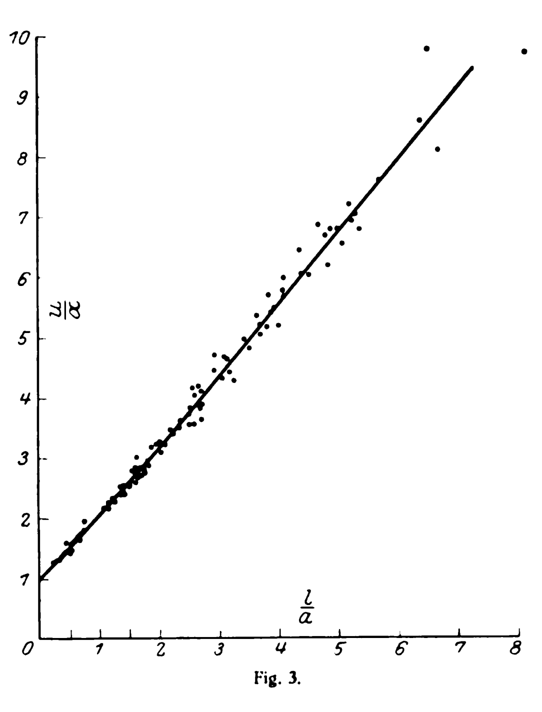


Fig. 3.

die Existenz eines allen Partikeln gemeinsamen Widerstandsgesetzes besonders gut ausprägt.

Unter den auftretenden Ladungen sind einige erhebliche Unterschreitungen des als Elektronenladung geltenden Wertes $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ el.-st. E. Zieht man auch hier Pk. 8 als weniger maßgebend nicht zur Diskussion heran, so weisen noch immer von 26 Teilchen 23 Proz. Ladungen auf, die unter $3{,}76 \cdot 10^{-10}$ el.-st. E. liegen. Bemerkenswert dabei ist es, daß die Träger dieser Subelektronen A-Werte ergeben, die dem Werte A des gemeinsamen Widerstandsgesetzes sehr nahe liegen bzw. mit ihm identisch sind, wie das bei Pk. 58 mit der kleinsten Ladung $2{,}80 \cdot 10^{-10}$ el.-st. E. der Fall ist. Die Bedeutung dieser Tatsache erhellt aus folgendem: Bildet man mit den in (10) angegebenen Ausdrücken den Quotienten $\frac{\beta^2}{\alpha}$, so gelangt man zu einer Gleichung, welche den Wert der Konstanten A eines Teilchens mit seiner Dichte verknüpft. Sie lautet:

$$A^2 \bar{\sigma} = \frac{\beta^2}{\alpha} \cdot \frac{9 \mu E^*}{2 g}, \tag{12}$$

wenn man mit $\bar{\sigma}$ die individuelle Dichte der Partikel bezeichnet. Das Produkt $A^2 \bar{\sigma}$, dessen Zahlenwert aus den rechtsstehenden, empirisch ermittelbaren Größen für jeden Probekörper gegeben ist, diente ja unter Voraussetzung einer Dichte des kompakten Materials ($\bar{\sigma} = \sigma$) zur Bestimmung der einzelnen A-Werte. Wurde zu diesem Zwecke $A^2 \bar{\sigma}$ durch σ dividiert und $\frac{A^2 \bar{\sigma}}{\sigma}$ gleichgesetzt $\bar{A}^2$, d. h. in dem Quadrate der individuellen Konstanten $\bar{A}$, so kann jetzt nach erfolgtem Nachweis der Existenz eines gemeinsamen Widerstandsgesetzes und Ermittlung der allen Partikeln gemeinsamen Konstanten A aus $A^2 \bar{\sigma}$ die individuelle Dichte $\bar{\sigma}$ berechnet werden. Man erkennt leicht, daß in dieser Weise bei allen denjenigen Probekörpern, deren als individuell errechneter A-Wert mit dem in Wirklichkeit gemeinsamen $A = 1{,}03$ nahezu oder ganz übereinstimmt $\left(\frac{A^2 \bar{\sigma}}{\sigma} \sim A^2 \text{ bzw. } \frac{A^2 \bar{\sigma}}{\sigma} = A^2\right)$, reguläre Dichten resultieren $\left(\frac{\bar{\sigma}}{\sigma} \sim 1 \text{ bzw. } \frac{\bar{\sigma}}{\sigma} = 1\right)$. Dies ist nun bei den hervorgehobenen Partikeln mit Subelektronen ($\bar{A}$ von Pk. 56 und 10 ist 0,97), in geradezu idealer Weise bei Pk. 58 ($\bar{A} = 1{,}03 = A$) der Fall. Hier kann also das Auftreten kleinerer Ladungswerte auf keinen Fall als Folge von Dichteunterschreitungen, wie sie Bär im Jahre 1920 annahm, gedeutet werden. Die Einheitlichkeit der Dichte des behandelten

Materials läßt in anschaulicher Weise Fig. 4 erkennen, in der die Abhängigkeit der Fallgeschwindigkeit v_f von der mittleren freien Weglänge l des Gases für einige Partikel dargestellt ist. Wären die Dichten derselben voneinander verschieden, so müßten sich die Kurven schneiden.

Versucht man, aus der Natur der Kurvenschar $u = e.B$ die Existenz von Elektronen oder Subelektronen zu erschließen [1]), so gelangt man zu folgendem Resultat: Es ist keineswegs erlaubt, aus einer vorliegenden einparametrigen Kurvenschar dieser Art, auch wenn sie das Verhalten einiger Materialien wiedergibt, das Vorhandensein einer universellen kleinsten Ladung zu folgern. Dies ergibt sich einfach daraus, daß trotz erwiesener Unabhängigkeit der Beweglichkeit von e [2]) ja noch immer die Ladung in irgend einer Form von der Beweglichkeit (dem Radius a) abhängen könnte. Dann müßten sich unter Umständen streng einparametrige Kurvenscharen ergeben, ohne daß von einer gemeinsamen Grundladung auch nur die Rede sein könnte. Tabelle 4 zeigt übrigens deutlich, daß die kleinen Ladungen fast immer Hand in Hand mit kleineren Radien auftreten. Läßt dies zunächst einen funktionellen Zusammenhang zwischen Ladung und Beweglichkeit vermuten, so wird es vielleicht in Zukunft durch Beobachtung noch kleinerer Teilchen als solcher der Größenordnung 10^{-5} cm möglich sein, eine Funktion $e = \varphi(B)$ zu entwickeln [3]). Nehmen wir nun einmal an, diese Funktion existiere in Wirklichkeit nicht, wobei wir jedoch nicht

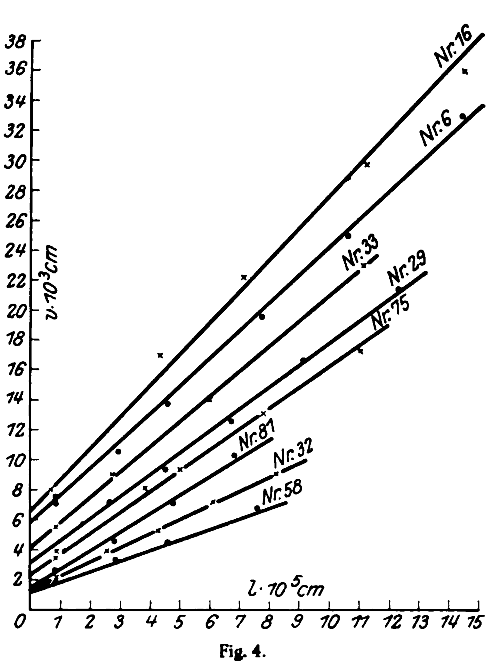


Fig. 4.

---

[1]) Dies tut Mattauch in seiner Arbeit: „Zur Frage der Existenz von Subelektronen". ZS. f. Phys. **37**, 820, 1926.

[2]) Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **63**, 782, 1920. Yu Chen Yang, ebenda **76**, 333, 1925.

[3]) H. Daecke, ZS. f. Phys. **31**, 552, 1925; **36**, 143, 1926.

vergessen dürfen, daß eine solche Annahme in der Erfahrung durch nichts gestützt, durch das oben Gesagte vielmehr ihr Gegenteil nahegelegt wird[1]; dann müßte allerdings, sollen die Probekörper untereinander gleiche

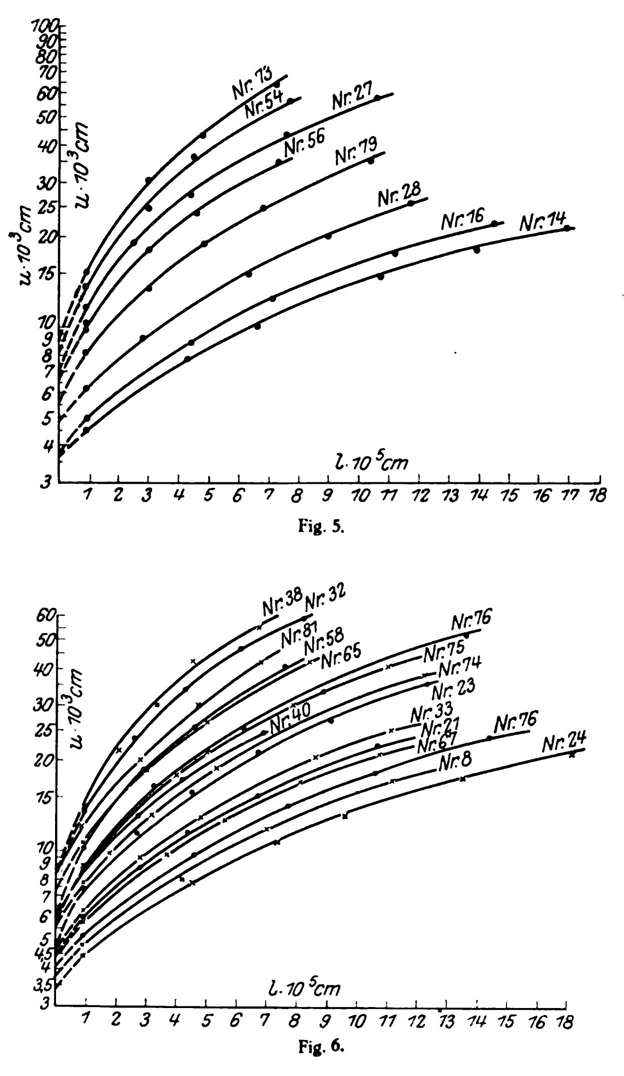


Fig. 5.

Fig. 6.

Ladung tragen, die entsprechende Kurvenschar $u = e . B$ streng einparametrig sein und nirgends Kurvenschnitte ergeben. Trägt man nun auf logarithmischem Millimeterpapier eine größere Zahl von u, l-Kurven gemeinsam auf, so gelangt man, wenn man die Differenz der Ordinaten-

abschnitte benachbarter Kurven entsprechend groß wählt, leicht zu einer einparametrig aussehenden Schar, wie sie etwa durch das Bild der Fig. 5 veranschaulicht wird.

Ist man jedoch wahllos im Herausgreifen der u, l-Kurven und zeichnet auch solche mit geringeren α-Unterschieden ein, so sieht man bald, daß einige der so erhaltenen Kurven sich schneiden. In Fig. 6 werden in der Tat die Kurve des Pk. 65 von der des Pk. 58, die Kurven der Pk. 38 und 32 von der des Pk. 81 geschnitten. Diese Schnitte treten noch schärfer hervor, wenn man, wie dies in Fig. 7 geschehen ist, die betreffenden Kurven auf linear geteiltem Millimeterpapier aufträgt[1]). Wenn man dieser Betrachtungsweise gemäß die Gleichung $u = e \cdot B$ allein der Rechnung zugrunde legt, so kann man natürlich nicht mehr die absoluten Werte der Unbekannten e, a, A usw., sondern nur mehr deren Verhältnisse ermitteln. Setzt man in (5) für B den in (4) gegebenen Ausdruck ein und differenziert nach l, so erhält man die beiden Gleichungen:

$$u = \frac{e}{6 \pi \mu a} f\left(\frac{l}{a}\right), \tag{13}$$

$$u' = \frac{e}{6 \pi \mu a^2} f'\left(\frac{l}{a}\right). \tag{14}$$

Macht man für $f\left(\frac{l}{a}\right)$ den Knudsen-Weberschen Ansatz (11), so erhält man für $l = 0$ bzw. $l \rightarrow \infty$:

$$u_0 = \alpha = \frac{e}{6 \pi \mu a}, \tag{15}$$

$$u_0' = \frac{e}{6 \pi \mu a^2} A. \tag{16}$$

Daraus ergibt sich:

aus (15): $\frac{e}{a} = 6 \pi \mu \alpha$, aus (15) und (16): $\frac{a}{A} = \frac{\alpha}{u_0'}$.

Eliminiert man hier den Radius a, so kommt man zur Beziehung:

$$\frac{e}{A} = 6 \pi \mu \frac{\alpha^2}{u_0'}. \tag{17}$$

Würden die Kurven der Fig. 5 und 6 einparametrige Scharen bilden, woraus man unter den oben auseinandergesetzten Einschränkungen

[1]) Hätte Mattauch in der oben zitierten Arbeit, so wie es hier geschieht, die u, l-Kurven sämtlicher gemessener Selenprobekörper der Erörterung zugrunde gelegt, so hätte das Aufreten von Schnitten seine ganze Argumentation unmöglich gemacht.

eventuell auf die Existenz eines Elektrons schließen könnte, dann müßten (bei gemeinsamer Grundladung und einheitlichem Widerstandsgesetz) die Werte e/A für alle Partikel gleich oder nahezu gleich sein[1]). Daß dies

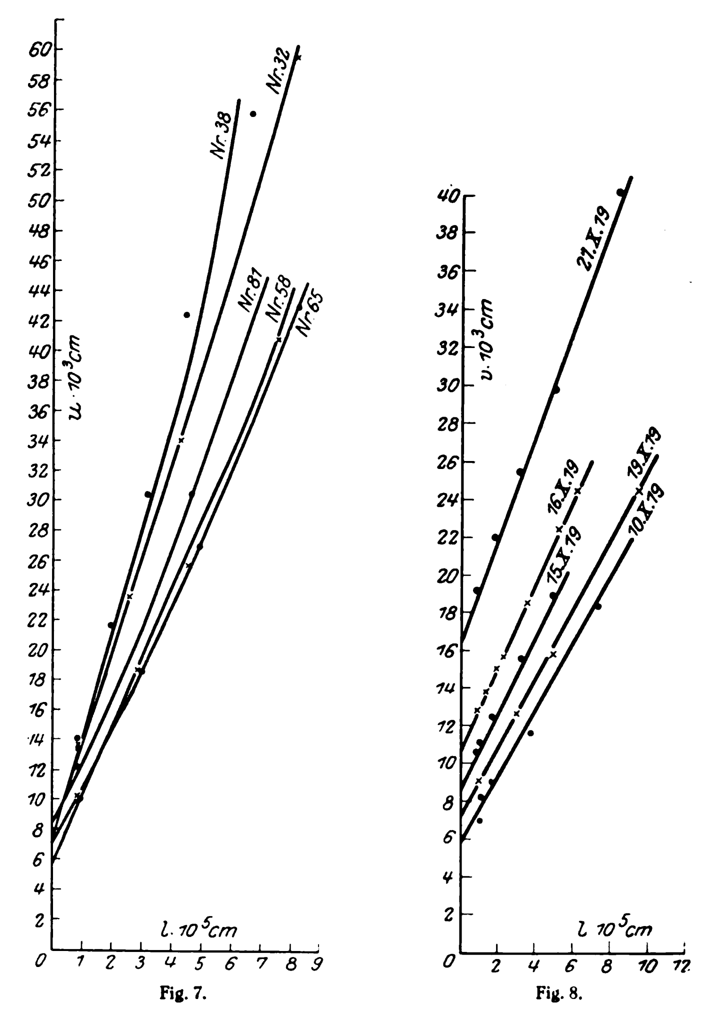


Fig. 7. Fig. 8.

nicht einmal angenähert der Fall ist, lehrt eine Rubrik der Tabelle 3. Die dort angegebenen Werte e/A schwanken zwischen 2,59 und 6,01.

Analog den Mattauchschen wurden nun die Ehrenhaft-Konstantinowskyschen Messungen aus dem Jahre 1919 behandelt. Da zu den fünf Partikeln, um die es sich dabei handelt und von denen

[1]) Mattauch, l. c.

jede bei 4 bis 7 Drucken beobachtet worden war, nur die Fallzeiten und bloß bei Atmosphärendruck (zur Bestimmung der Schwebespannung) die zugehörige Steigzeit im Messungsprotokoll vermerkt sind, konnte hier nicht mit den u-, sondern nur mit den v-Werten gerechnet werden. Doch ist die Beziehung $v_f = mg . B$, die wir also hier der Untersuchung zugrunde legen, der früher benutzten Gleichung (3) zur Ermittlung eines Widerstandsgesetzes insofern vorzuziehen, als in ihr die Ladung überhaupt nicht vorkommt. Den Zusammenhang mit der Fallgeschwindigkeit v_f und der mittleren freien Weglänge l des Gases zeigt Fig. 8. Dem Charakter derselben wird wohl am besten Rechnung getragen, wenn man durch die Punkte der einzelnen Pk. Gerade legt.

Macht man dementsprechend den Ansatz

$$v_f = \alpha + \beta l, \tag{18}$$

so lassen sich auch hier, ebenso wie früher, mittels zusammengehöriger (v, l)-Paare die Konstanten α und β durch Ausgleichsrechnung bestimmen. Wegen der Kugelgestalt gilt ferner die Beziehung:

$$v_f = \frac{4 a^3 \pi}{3} \sigma g \cdot \frac{1}{6 \pi \mu a}\left(1 + A \frac{l}{a}\right) = \frac{2}{9} \frac{a^2 \sigma g}{\mu} + \frac{2}{9} \frac{a \sigma g}{\mu} A l, \tag{19}$$

wenn man B gemäß (18) als lineare Funktion von l ausdrückt. Aus den beiden Gleichungen

$$\alpha = \frac{2}{9} \frac{a^2 \sigma g}{\mu}, \quad \beta = \frac{2}{9} \frac{a \sigma g}{\mu} A$$

lassen sich nun die A und die Radien a, daraus und aus der Schwebespannung die Ladungen berechnen. Tabelle 5 enthält die so erhaltenen Resultate:

Tabelle 5.

Pk.	$v_f . 10^3$ cm/sec	$\alpha . 10^3$	β	$a_1 . 10^5$ cm	$e . 10^{10}$ el.-st. E.	A	Atmosphärendruck	n
10. Okt. 1919	7,00	5,82	172,19	3,32	2,89	0,98	744	5
19. „ 1919	9,04	7,21	180,14	3,70	16,44	0,92	745	4
15. „ 1919	10,49	8,68	206,19	4,06	9,76	0,96	733	5
16. „ 1919	12,76	10,71	222,94	4,51	30,66	0,94	738	7
21. „ 1919	19,05	16,15	284,58	5,53	6,74	0,98	759	5

Die Radien, die hier bis $5{,}5 . 10^{-5}$ cm reichen, wachsen mit den Fallgeschwindigkeiten an. Die Werte der individuellen Konstanten A sind untereinander fast gleich und weichen erst in den Hundertsteln vom A-Werte des gemeinsamen Fallgesetzes ab. Wie wir oben auf Grund der $A^2 \sigma$-Beziehung auseinandergesetzt haben, folgt hieraus, daß wir es auch hier nicht mit Dichteabweichungen zu tun haben. Tatsächlich

41*



Tabelle 6.

Pk.	$a \cdot 10^5$ cm	$a - a_1$ in Proz.	$e \cdot 10^{10}$ el.-st. E.	α
10. Okt.	3,192	4,0	2,562	5,377
19. „	3,684	0,4	14,939	6,579
15. „	3,995	1,5	9,322	8,422
16. „	4,454	1,2	29,623	10,469
21. „	5,552	0,4	6,815	16,266

haben nun schon im Jahre 1920 Ehrenhaft und Konstantinowsky unter Voraussetzung eines normalen A die reguläre Dichte der Probekörper nachgewiesen[1]). Fassen wir wieder die a_1 als Näherungswerte auf und berechnen unter Benutzung unserer dreikonstantigen Formel (11) aus den Fallgeschwindigkeiten bei Atmosphärendruck Radien und Ladungen, so gelangen wir zu den Zahlenwerten, die in Tabelle 6 zusammengestellt sind.

Die Ladungen, die auch hier eine bedeutende Unterschreitung aufweisen, können wohl kaum ohne viel Kunst als Multipla einer gemeinsamen Grundladung gedeutet werden. Bildet man wie früher zur Ermittlung des Funktionsverlaufs $f\left(\frac{l}{a}\right)$ (4) die $\frac{l}{a}$ und $\frac{v}{\alpha}$, so ergibt sich das Bild der Fig. 9.

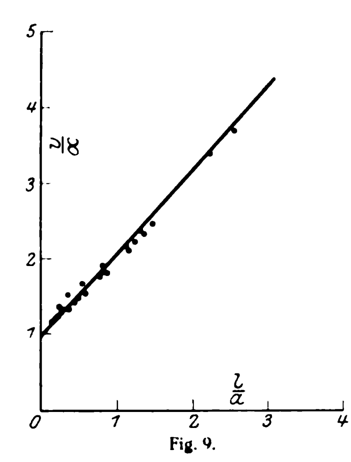


Fig. 9.

Die Punkte schmiegen sich sehr gut an die eingezeichnete Kurve an, welche ebenso wie die gleichen Kurven der Fig. 2 und 3 mit den oben angegebenen drei Konstanten des gemeinsamen Fallgesetzes berechnet wurde. Würden die Punkte ein breiteres Abszissenintervall umfassen (größere l-Werte, kleinere Drucke), so könnten neben A auch die Konstanten D und C, die ja die Krümmung der Kurve bestimmen, ermittelt werden. Damit würde man auch formal zu denselben Ergebnissen gelangen, welche die Auswertung der Mattauchschen Messungen gezeitigt haben.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität, Juli 1926.

[1]) F. Ehrenhaft und D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **63**, 773, 1920.

Die Beweglichkeit von Tröpfchen hoher Dichte der Radiengrößen bis $1 . 10^{-5}$ cm und deren elektrische Ladungen.

Von **Max Reiss** in Wien.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1926.)

Es wurde experimentell das Widerstandsgesetz kleiner Pk. von Bariumquecksilberjodid (Dichte 3,50) im Gase bestimmt. Die Pk. wurden bis zum Radius $1,1 . 10^{-5}$ cm untersucht und durchweg ein reguläres Widerstandsgesetz gefunden. Die mit diesem Gesetz berechneten Ladungen liegen zwischen 4,7 und $3,3 . 10^{-10}$ elst. Einh. Da auch die Pk. mit den kleineren Ladungen als dem des Elektrons das normale Widerstandsgesetz erfüllen, reicht keine der Deutungen, wie abnormale Dichte oder Abweichung von der Kugelgestalt, zur Erklärung dieser Abweichungen aus.

§ 1. Eine experimentelle Bestimmung des Fallgesetzes kleiner Kugeln im reibenden Medium (Gas) wird dadurch ermöglicht, daß der Probekörper bei verschiedenen Gasdrucken beobachtet, eine Serie von Fallzeiten im Schwerefeld der Erde und Steigzeiten im elektrischen Felde eines Ehrenhaftschen Kondensators gemessen wird. Es ist dies bisher die einzige Methode, die es gestattet, unabhängig von jeder Annahme über die Atomistik der Elektrizität, die Teilchengröße und die elektrische Ladung des Pk. zu ermitteln.

Versuche dieser Art wurden von J. Mattauch an Pk. von Öl durchgeführt und ergaben ein Widerstandsgesetz, welches mit dem theoretisch berechneten übereinstimmte. Es ergaben sich ferner elektrische Ladungen von der Größe des sogenannten Elementarquantums der Elektrizität [1]). Die Messungen von Mattauch an Quecksilber ergaben kein einheitliches Widerstandsgesetz. Eine Erklärung dieser Tatsache steht noch aus, da bei Quecksilber-Pk. die Annahme einer kleineren Dichte als die des kompakten Materials oder einer Abweichung von der Kugelgestalt sehr unplausibel erscheint.

Es war nun naheliegend, Pk. einer anderen Flüssigkeit von möglichst großer Dichte zu untersuchen und das Radienintervall der gemessenen Partikel möglichst weit nach unten zu erstrecken, da gerade bei kleinen

[1]) J. Mattauch, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.

Pk., entsprechend ihrer geringen elektrischen Kapazität, kleinere Ladungen zu erwarten sind.

Das Radienintervall der von Mattauch gemessenen Ölprobekörper erstreckte sich bis $3,5 \cdot 10^{-5}$ cm.

An diese Teilchengröße anschließend, haben F. Ehrenhaft und E. Wasser mechanisch zerstäubte Partikel einer wässerigen Lösung von Kaliumquecksilberjodid von der Dichte 3,0 untersucht [1]). Sie haben das Widerstandsgesetz bis zum Radius $1,9 \cdot 10^{-5}$ cm ermittelt, das auch hier in die theoretisch berechneten Grenzen fällt. Es ergaben sich dabei Unterschreitungen des Elektrons bis zu 20 Proz.

Da die Lösung von Kaliumquecksilberjodid jedoch nicht vollständig gesättigt war, verdampften die Pk. beim ersten Atmosphärendruck bis zum Sättigungszustand und blieben von hier an massenkonstant.

Es soll nun in vorliegender Arbeit über Messungen an vollständig gesättigten Flüssigkeitströpfchen von noch größerer Dichte als der des Kaliumquecksilberjodids berichtet werden, über Messungen an einer wässerigen Lösung von Bariumquecksilberjodid ($BaHgJ_4$).

§ 2. Die Messungen an $BaHgJ_4$. Die Herstellungsart der Flüssigkeit wurde der Abhandlung von C. Rohrbach [2]) entnommen. Es wurden in etwa 20 cm³ destilliertem Wasser 100 Teile Jodbarium und 130 Teile Jodquecksilber gelöst und so lange im Ölbad eingedampft, bis ein als Indikator verwendeter Epidotkristall auf der Flüssigkeit zu schwimmen begann. Beim Erkalten nimmt die Dichte der Flüssigkeit weiter zu. Es wurde so eine klare, rotgelbe Flüssigkeit von der Dichte 3,501 erhalten [3]). Die Flüssigkeit wurde mechanisch zerstäubt und in einem von Mattauch konstruierten Schliffkondensator untersucht. Die Messungen fanden in Stickstoff, der vorher eine Gasreinigung passiert hatte, statt. Die Pk. wurden zunächst auf ihre Massenkonstanz untersucht. Ein Kriterium hierfür bilden die Schwebespannungen bei den verschiedenen Drucken. Verdampft nämlich der Pk., so nimmt die Schwebespannung, die der Masse des Pk. proportional ist, ab. Es zeigte sich nun, daß bei dieser Substanz vollständige Massenkonstanz während der Versuchsdauer besteht. Die nachfolgende Tabelle gibt die Schwebespannungen einiger Pk. bei den verschiedenen Gasdrucken an.

---

[1]) F. Ehrenhaft und E. Wasser, ZS. f. Phys. **37**, 820, 1926.

[2]) C. Rohrbach, Wied. Ann. **20**, 169, 1883.

[3]) Die vor und nach den Messungen pyknometrisch bestimmte Dichte ergab sich zu 3,504 bzw. 3,498; die Differenz beträgt nur 2 Prom.

Tabelle 1.

Pk. Nr. 62		Pk. Nr. 60		Pk. Nr. 64		Pk. Nr. 66	
Druck in mm Hg	Schwebespannung 𝔈*	Druck in mm Hg	Schwebespannung 𝔈*	Druck in mm Hg	Schwebespannung 𝔈*	Druck in mm Hg	Schwebespannung 𝔈*
746,4	1,039	746,5	1,167	740,1	1,118	740,6	0,839
363,5	1,060	378,9	1,191	182,0	1,202	359,2	0,831
190,4	1,083	186,9	1,239	137,0	1,207	145,5	0,832
149,9	1,067	148,5	1,225	114,3	1,171	116,8	0,808
120,0	1,085	119,4	1,177	94,2	1,186	94,6	0,818
83,0	1,070	87,0	1,189	87,4	1,209	75,9	0,821
62,8	1,072	71,7	1,162	81,4	1,199	71,5	0,829
45,2	1,105	746,5	1,137	76,3	1,215	65,9	0,843
—	—	—	—	—	—	60,6	0,842
—	—	—	—	—	—	56,5	0,831
—	—	—	—	—	—	50,4	0,846
—	—	—	—	—	—	740,6	0,760

Pk. Nr. 22		Pk. Nr. 50		Pk. Nr. 34	
Druck in mm Hg	Schwebespannung 𝔈*	Druck in mm Hg	Schwebespannung 𝔈*	Druck in mm Hg	Schwebespannung 𝔈*
747,0	0,200	754,0	0,0709	749,3	0,163
342,7	0,206	390,2	0,0737	375,2	0,178
195,0	0,221	274,8	0,0758	269,0	0,184
122,5	0,214	196,8	0,0791	191,8	0,187
747,0	0,215	158,0	0,0760	749,3	0,160
85,4	0,204	754,0	0,0689	—	—
747,0	0,204	—	—	—	—

Die Schwebespannungen zeigen keinen Gang nach unten, wie dies einer Massenabnahme der Pk. entsprechen würde, sie streuen vielmehr um ihr Mittel.

Bezüglich der Methode der Berechnungen sei auf die Arbeit von J. Mattauch, l. c., und auf die jüngst erschienene Arbeit von Ehrenhaft-Wasser, l. c., verwiesen. Es handelt sich um die Bestimmung der Beweglichkeit der Pk., die von Cunningham in der Form

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left(1 + A\frac{l}{a}\right)$$

und von Knudsen-Weber in der Form

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left(1 + \frac{l}{a}\left\{A + De^{-c\frac{a}{l}}\right\}\right)$$

angesetzt wurde, also geschrieben werden kann:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a} f\left(\frac{l}{a}\right)^{1)}.$$

[1]) a = Radius des Pk., μ = Reibungskoeffizient.

Es wird gezeigt, daß tatsächlich eine eindeutige stetige Funktion $f\left(\frac{l}{a}\right) = \frac{u}{u_0}$ existiert [1]).

Es wurden nun die Fallgeschwindigkeiten als Funktion der mittleren freien Weglänge aufgenommen. Sind die beobachteten Pk. von einheitlicher Dichte gewesen, so dürfen sich im v-l-Diagramm die Kurven nicht schneiden. Denn würden sich zwei Kurven schneiden, so hieße

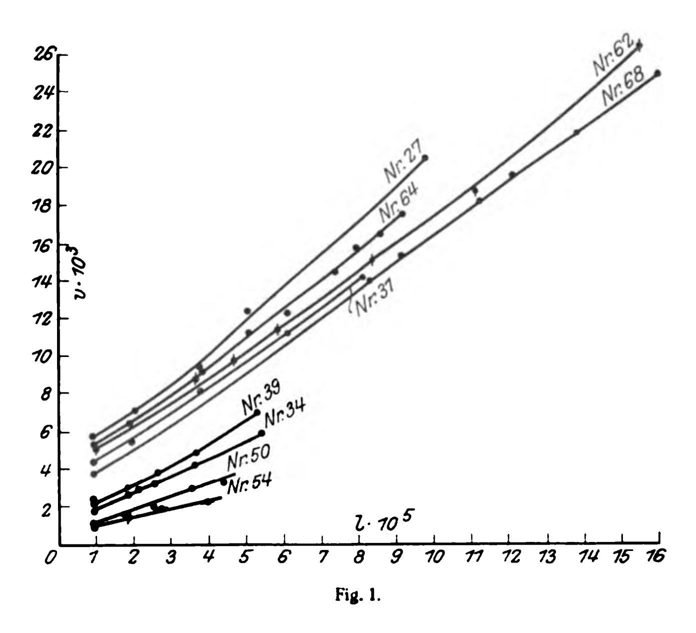


Fig. 1.

das, daß bei demselben Gasdruck die beiden Pk. dieselbe Geschwindigkeit besitzen. Das ist aber nur dann möglich, falls die Einheitlichkeit des Materials angenommen wird, wenn die beiden Pk. gleich groß sind. Dann müssen aber die beiden Kurven zusammenfallen [2]).

Fig. 1 zeigt das v-l-Diagramm, in dem tatsächlich keine Schnitte von Kurven vorkommen.

Es wurden sodann die u-Werte in Abhängigkeit von l berechnet und ebenfalls das diesbezügliche Diagramm hergestellt.

---

[1]) $u = \frac{v_f + v_s}{\mathfrak{E}}$, u_0 der entsprechende Ausdruck für $l = 0$ (v_f = Fallgeschwindigkeit, v_s = Steiggeschwindigkeit, $\mathfrak{E}$ = Feldstärke im Kondensator.

[2]) Inwieweit die erwähnte Kurvenschar (v — l) einparametrig und somit die Dichte bei verschiedenen Teilchen dieselbe ist, ersieht man aus den Kurven des Widerstandsgesetzes, Fig. 3 u. 4, in denen der Parameter a nicht mehr enthalten ist.

Es zeigt sich, daß die u-Punkte besser als die v-Punkte liegen, was seinen Grund in einer leichten Strömung während der Messung haben kann, die sich in der Summe $v_f + v_s$ nicht ausdrückt.

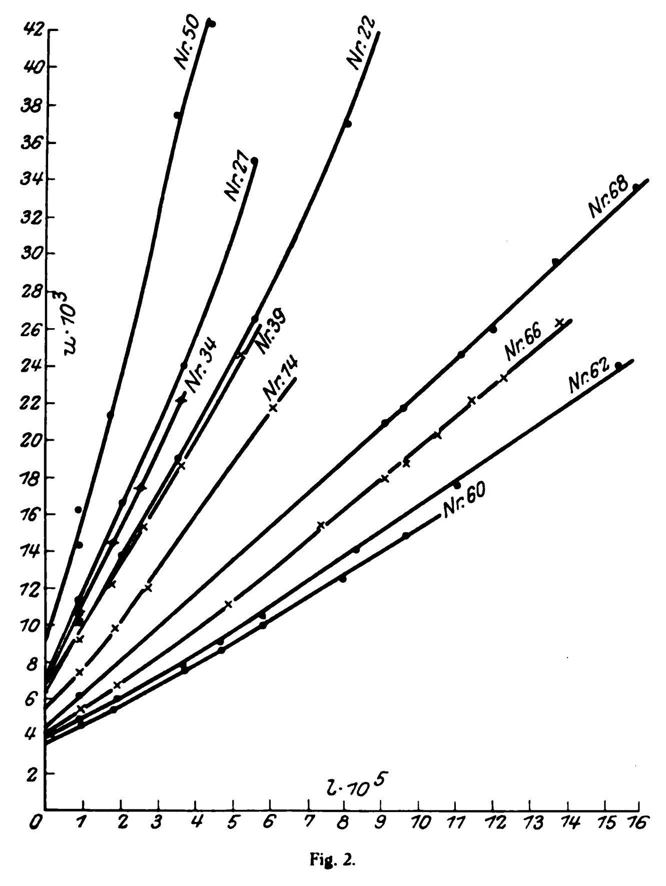


Fig. 2.

Die Verbindungslinien der u-Punkte zeigen eine Krümmung, und es wurde der erste Ansatz in der Form gemacht: $u = \alpha + \beta l + \gamma l^2$. Dieser Ansatz entspricht einer Funktion

$$f\left(\frac{l}{a}\right) = 1 + A\frac{l}{a} + A'\left(\frac{l}{a}\right)^2,$$

wobei

$$A^2 = \frac{9\,\mu}{2\,\sigma\,g}\,\mathfrak{E}^*\,\frac{\beta^2}{\alpha}$$

und

$$A' = \frac{9\,\mu}{2\,\sigma\,g}\,\mathfrak{E}^*\gamma$$

ist.

Nun wurden durch Ausgleichsrechnung nach der Gaußschen Methode der kleinsten Quadrate die Konstanten α, β und γ der durch die u-Punkte gelegten Parabel bestimmt.

Nachstehende Tabelle enthält die Konstanten A und A' sowie die Näherungswerte a_1 der Radien.

Tabelle 2.

Pk. Nr.	$u_0 \cdot 10^3$	A	A'	$a_1 \cdot 10^5$ cm	n [1])
67	4,257	0,740	0,05	3,21	11
27	3,845	0,832	0,04	3,17	6
64	3,836	0,774	0,08	3,24	8
60	3,745	0,775	0,06	3,18	8
62	3,917	0,815	0,04	3,07	8
66	4,177	0,910	0,04	2,84	12
31	4,472	0,884	0,01	2,85	5
68	4,574	0,949	0,01	2,52	8
14	5,576	0,783	0,08	2,12	4
39	6,763	0,819	0,04	1,88	6
36	6,843	0,946	0,01	1,82	6
22	6,651	0,865	0,03	1,79	7
21	7,029	1,009	0,03	1,59	5
34	7,015	0,861	0,04	1,62	5
50	8,631	0,932	0,04	1,19	6
54	9,681	0,807	0,02	1,18	5

Die Konstanten A schwanken um den Mittelwert 0,87. Trägt man entsprechend der Gleichung $f\left(\frac{l}{a_1}\right) = \frac{u}{u_0}\,\frac{l}{a_1}$, und $\frac{u}{u_0}$ für alle Pk. und für alle Drucke auf, so erhält man Fig. 3.

Die Punkte streuen um eine Kurve und beweisen so, daß ein allen Pk. gemeinsames Fallgesetz existiert. Es wurde dann der Ansatz gemacht:

$$\frac{u}{u_0} = 1 + \frac{l}{a}\left[(A + D)\,e^{-c\frac{a}{l}}\right]$$

und durch die Punkte der Fig. 3 eine Kurve dieser Form gelegt. Zu diesem Zwecke wurden für die Konstanten A, D und c Näherungswerte angenommen und durch zweimaligen Ausgleich die Konstanten berechnet. Es ergaben sich so die Werte

$$A = 0{,}879, \quad D = 0{,}229, \quad c = 2{,}61,$$

also Werte, die in die theoretischen Grenzen fallen und das Widerstandsgesetz ergeben:

$$B = \frac{1}{6\,\pi\,\mu\,a}\left\{1 + \frac{l}{a}(0{,}879 + 0{,}229\,e^{-2{,}61\,a/l})\right\},$$

wobei der wahrscheinliche Fehler des $A \pm 0{,}051$ beträgt.

[1]) n = Anzahl der Drucke für jeden Pk.

Mit diesem Gesetz wurden die endgültigen Radien ermittelt. Hierauf wurden die neuen u_0 berechnet und abermals $\frac{l}{a}$ und $\frac{u}{u_0}$ gebildet und

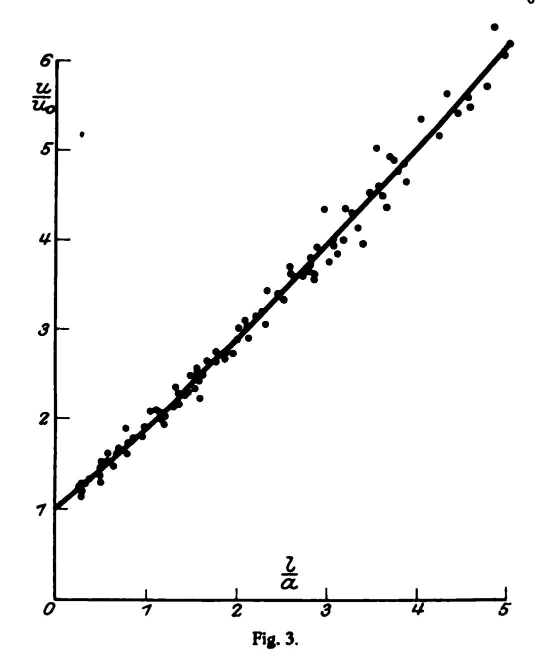


Fig. 3.

graphisch aufgetragen. Die neue Kurve zeigt Fig. 4. Die Punkte streuen jetzt noch etwas weniger um die eingezeichnete Kurve.

Die endgültigen Radien und die aus der Beziehung $e = \frac{m g}{\mathfrak{E}^*}$ errechneten Ladungen zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Pk. Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	$e \cdot 10^{10}$ elst. Einh.	Pk. Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	$e \cdot 10^{10}$ elst. Einh.
67	3,25	4,72	14	2,09	3,75
27	3,24	4,29	39	1,92	4,50
64	3,23	4,06	36	1,88	4,55
60	3,17	3,94	22	1,77	3,83
62	3,04	3,90	21	1,67	4,25
66	2,87	4,06	34	1,64	3,90
31	2,82	3,71	50	1,17	3,27
68	2,55	3,94	54	1,13	3,39

Der kleinste gemessene Pk. hat die Größe 1,13 10^{-5} cm, es wurde also die an Kaliumquecksilberjodid erreichte kleinste Größe stark unterschritten.

Es zeigt sich, daß bei $BaHgJ_4$ das normale, von der Theorie geforderte Widerstandsgesetz bis zur Größenordnung $1 \cdot 10^{-5}$ cm erfüllt wird, daß sich also diese Substanz bis in diese Größenordnung vollkommen normal zu verhalten scheint.

Die Ladungen weisen keinen ausgezeichneten Wert auf, erstrecken sich vielmehr von 4,72 bis $3{,}27 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh., weichen also bis über 30 Proz. vom sogenannten Elementarquantum der Elektrizität ab.

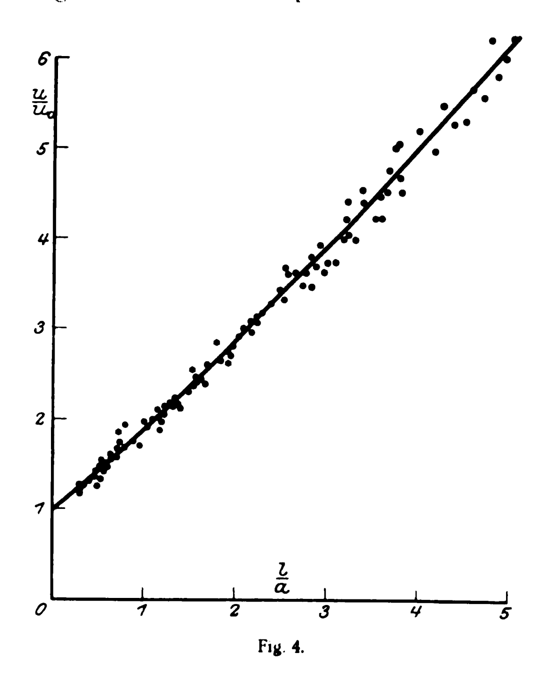


Fig. 4.

Da auch die Pk. mit den kleineren Ladungen das normale Widerstandsgesetz befolgen, so reicht keine der Deutungen, wie abnormale Dichte oder Abweichung von der Kugelgestalt, zur Erklärung dieser Ladungsunterschreitungen aus.

Wien, III. Physik. Institut d. Universität, Juli 1926.

Bemerkungen zu der Arbeit von J. Mattauch: „Zur Frage nach der Existenz von Subelektronen“.

Von **Max Reiss** in Wien.

(Eingegangen am 3. August 1926.)

In der zitierten Arbeit von J. Mattauch wird der Umstand, daß im u-l-Diagramm keine Schnitte von Kurven im ersten Quadranten vorkommen, als beweisend für die Gleichheit aller Ladungen angesehen. — Es wird nun gezeigt, daß auch bei großer Ladungsverschiedenheit keine Schnitte im ersten Quadranten vorkommen können, wenn nicht gewisse analytische Voraussetzungen gegeben sind, daß also das Nichtschneiden der u-Kurven die Gleichheit aller Ladungen nicht beweist.

In seiner Arbeit „Zur Frage nach der Existenz von Subelektronen“ [1]) glaubt J. Mattauch auf Grund folgender Überlegungen das Vorhandensein von Ladungen, die kleiner als das Elementarquantum der Elektrizität sind, widerlegen zu können.

Es ergibt sich durch Addition der beiden Gleichungen:

$$v_f = B \,.\, m g$$
$$v_s = B\,(e\mathfrak{E} - m g)$$

die Beziehung:

$$u = \frac{v_f + v_s}{\mathfrak{E}} = e B;$$

dabei ist die Größe u rein experimentell ermittelbar. Es werden nun die u-Werte als Funktion der mittleren freien Weglänge l des Gases aufgetragen. Dies geschah in der zitierten Arbeit für vier verschiedene Substanzen (Öl, Hg, Se, Pb). Es ergab sich so eine Reihe von Kurvenscharen im u-l-Diagramm. Durch willkürliche Teilung der Ordinaten u durch passende ganze Zahlen ließen sich alle Kurven in eine einzige Kurvenschar bringen. In dieser Schar finden keine Schnitte von Kurven statt. Aus der Voraussetzung, daß die Beweglichkeit eine Funktion von l und a ist, also aus

$$u = e B\,(l,\, a)$$

und dem Umstand, daß in dem u-l-Diagramm keine Schnitte vorkommen, wird geschlossen, daß entweder die Beweglichkeit des Pk. von der Ladung abhängt, was aber durch diesbezügliche Versuche von F. Ehrenhaft und R. A. Millikan als unzutreffend erscheint, oder daß die Ladung für alle Pk. gleich ist. Dabei wurde jedoch ganz außer acht gelassen, daß die scheinbare Einparametrigkeit nicht nur durch die Annahme der

[1]) ZS. f. Phys. **37**, 803, 1926.

Ladungsgleichheit aller Pk., sondern auch durch die Annahme einer funktionellen Abhängigkeit der Ladung vom Radius zu erklären ist[1]).

Es soll also die Tatsache, daß im *u-l*-Diagramm der zitierten Arbeit keine Schnitte von Kurven vorkommen, die Ladungsgleichheit aller Pk. beweisen. „Jeder Pk. mit anderer Ladung ist sofort dadurch bemerkbar, daß seine *u-l*-Kurve die Schar der Fig. 2 schneidet. Insbesondere müßte jedes Subelektron diese Schar unter steilerem Winkel schneiden“ [2]).

Es wird gezeigt werden, daß auch bei Ladungsverschiedenheit keineswegs unbedingt Schnitte der Kurven vorkommen müssen. Es sollen die Kriterien dafür abgeleitet werden, wann derartige Schnitte vorkommen können und wann dies nicht möglich ist.

Es seien für zwei Pk. die *u-l*-Kurven in der Form gegeben:

$$u = \frac{e_1}{6\pi\mu a_1}\left(1 + A\frac{l}{a_1}\right),$$

$$u = \frac{e_2}{6\pi\mu a_2}\left(1 + A\frac{l}{a_2}\right).$$

Dabei wurde das Glied mit der *e*-Potenz, das nur wenig ausgibt, vernachlässigt [3]).

I. Es mögen die Konstanten A beider Pk. vorläufig als gleich angenommen werden. Es bestimmt sich dann durch Gleichsetzung beider Gleichungen die Abszisse l des Schnittpunktes der Geraden:

$$l = \frac{1}{A} a_1 a_2 \frac{e_1 a_2 - e_2 a_1}{e_2 a_1^2 - e_1 a_2^2}. \tag{1}$$

Damit der Schnitt im ersten Quadranten stattfindet, muß $l > 0$ sein.

1. Setzen wir

$$a_1 < a_2,$$
$$e_1 > e_2,$$

so kann die aus (1) folgende Ungleichung

$$\frac{e_1 a_2 - e_2 a_1}{e_2 a_1^2 - e_1 a_2^2} > 0 \tag{2}$$

nicht erfüllt sein, da Zähler und Nenner ungleiches Vorzeichen haben. Man findet also:

Trägt das kleinere Teilchen die größere Ladung, so ist ein Schnitt der *u*-Kurven im ersten Quadranten unmöglich.

---

[1]) F. Ehrenhaft, ZS. f. Phys. **37**, 816, 1926.

[2]) J. Mattauch, l. c., S. 812.

[3]) F. Ehrenhaft und E. Wasser, ZS. f. Phys. **37**, 828, 1926.

2. Nehmen wir an:

$$a_1 < a_2,$$
$$e_1 < e_2,$$

also nach Ehrenhaft die Annahme, daß auf Pk. kleinerer Kapazität die kleinere Ladung vorkommt, so müssen gleichzeitig die Ungleichungen erfüllt sein:

$$\left.\begin{aligned} e_1 a_2 - e_2 a_1 &< 0, \\ e_2 a_1^2 - e_1 a_2^2 &< 0 \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} e_1 a_2 - e_2 a_1 &> 0, \\ e_2 a_1^2 - e_1 a_2^2 &> 0. \end{aligned}\right\} [1] \tag{4}$$

Setzen wir weiter: $e_1 = e_2 m$, wobei $0 < m < 1$ ist, so finden wir durch Einsetzen in (3):

$$m a_2 < a_1,$$
$$a_1 < \sqrt{m}\, a_2,$$

also:

$$m a_2 < a_1 < \sqrt{m}\, a_2. \tag{5}$$

Zwei Pk. mit der Ladung e_2 und $e_2 m$, wobei $m < 1$ ist, können nur dann einen Schnitt ergeben, wenn $m a_2 < a_1 < \sqrt{m}\, a_2$ ist.

Es existiert also nur ein verhältnismäßig kleines Radienintervall, für welches Schnitte vorkommen können. Beispielsweise ist im Falle großer Ladungsverschiedenheit, wie $m = \frac{2}{3}$, das Intervall

$$0{,}67\, a_2 < a_1 < 0{,}82\, a_2.$$

Es ist daher ersichtlicherweise nur ein Zufall, wenn in der Kurvenschar ein Schnitt stattfindet, der diese Ladungsverschiedenheit zum Ausdruck bringt, denn es muß doch im Diagramm keineswegs auch ein Pk. vorhanden sein, dessen Größe in das oben bestimmte Intervall hineinfällt. Bei kleinerem Ladungsunterschied wird das ausgezeichnete Intervall natürlich entsprechend enger.

II. Es mögen nun ähnliche Überlegungen angestellt werden unter der Voraussetzung verschiedener Konstanten A. Bei den Pk. von $BaHgJ_4$ (Reiss) schwanken die Konstanten der einzelnen Pk. von 0,74 bis 1,01, bei Selen (Mattauch-Trebitsch) von 0,75 bis 1,25, bei Öl (Mattauch) von 0,81 bis 1,07, bei der Thouletschen Lösung (Ehrenhaft-Wasser)

---

[1] Die Ungleichungen (4) können in diesem Falle nicht gleichzeitig erfüllt sein, denn es würde nach Substitution von e_2 durch e_1/m in (4) folgen:

$$\sqrt{m}\, a_2 < a_1 < m a_2,$$

was für $m < 1$ unmöglich ist.

von 0,91 bis 1,08. Es entsteht nun die Frage, wie sich diese Verschiedenheit der Konstanten in den u-l-Kurven ausdrückt und wie die oben abgeleiteten Kriterien erweitert werden müssen.

Aus den Gleichungen

$$u = \frac{e_1}{6\pi\mu a_1}\left(1 + A_1 \frac{l}{a_1}\right),$$
$$u = \frac{e_2}{6\pi\mu a_2}\left(1 + A_2 \frac{l}{a_2}\right)$$

ergibt sich als Abszisse des Schnittpunktes:

$$l = a_1 a_2 \frac{e_1 a_2 - e_2 a_1}{e_2 a_1^2 A_2 - e_1 a_2^2 A_1}. \tag{6}$$

Es werde nun angenommen:

$$a_1 < a_2,$$
$$e_1 = m \cdot e_2 \quad (m < 1),$$
$$A_1 = t A_2 \quad (t > 0).$$

Dann ergibt sich durch Einsetzen in (6) die Bedingung für $l > 0$:

$$\frac{m a_2 - a_1}{a_1^2 - a_2^2 m t} > 0$$

und daraus die Ungleichungen:

$$a_2 \sqrt{mt} < a_1 < a_2 m, \quad \Big| \quad m a_2 < a_1 < a_2 \sqrt{mt}. \tag{7}$$

Damit diese Ungleichungen einen Sinn erhalten, muß sein:

$$a_2 \sqrt{mt} < a_2 m, \quad \text{d. h.} \quad t < m, \quad \Big| \quad m a_2 < a_2 \sqrt{mt}, \quad \text{d. h.} \quad t > m.$$

Die rechts stehende Ungleichung geht für $t = 1$, also im Falle der Gleichheit der Konstanten in Ungleichung (5) über.

Durch die Ungleichheit der Konstanten A wird also das ausgezeichnete Radienintervall etwas verändert.

Es soll nun an Hand der Statistik der gemessenen $BaHgJ_4$- (Reiss) und Se-Pk. (Mattauch-Trebitsch) und der diesbezüglichen u-l-Diagramme untersucht werden, ob im Falle eines Schnittes von Kurven die obigen Ungleichungen tatsächlich erfüllt sind und ob im Falle des Nichtschneidens diesen Bedingungen nicht genügt wird; das heißt: wenn sich im u-l-Diagramm zwei Kurven nicht schneiden und daher angenommen wird, die Pk. hätten die gleiche Ladung, so soll mit den berechneten a-, e- und A-Werten gezeigt werden, daß für den Schnitt die notwendigen analytischen Voraussetzungen fehlen, daher auf die Ladungsgleichheit nicht geschlossen werden darf.

Finden hingegen im Diagramm Schnitte statt, so soll bewiesen werden, daß eben diese Voraussetzungen gegeben sind.

Betrachten wir $BaHgJ_4$-Pk. Nr. 22 und 39 mit den beziehungsweise berechneten Werten[1]) $e_1 = 3{,}833$, $a_1 = 1{,}773$, $A_1 = 0{,}865$ und $e_2 = 4{,}502$, $a_2 = 1{,}923$, $A_2 = 0{,}819$, so ergibt sich aus (7) die Ungleichung:

$$1{,}636 < a_1 < 1{,}823.$$

Pk. 22 fällt in dieses Intervall hinein und schneidet daher auch tatsächlich Pk. 39, wodurch in diesem Falle die Ladungsverschiedenheit der beiden Pk. schon im Diagramm ersichtlich ist.

Für die Pk. 34 und 39 mit den Werten $a_1 = 1{,}641$, $e_1 = 3{,}896$, $A_1 = 0{,}861$ und $a_2 = 1{,}923$, $e_2 = 4{,}502$, $A_2 = 0{,}819$ ergibt sich die Ungleichung:

$$1{,}663 < a_1 < 1{,}833.$$

Pk. 34 fällt in dieses Intervall nicht hinein und kann deshalb trotz der Ladungsverschiedenheit keinen Schnitt ergeben.

Für die Selen-Pk. Nr. 8 ($a_1 = 2{,}627$, $e_1 = 3{,}066$, $A_1 = 0{,}751$) und Nr. 24 ($a_2 = 3{,}509$, $e_2 = 4{,}013$, $A_2 = 0{,}992$) ergibt sich die Ungleichung:

$$2{,}667 < a_1 < 2{,}681,$$

es kann also auch hier trotz der großen Ladungsverschiedenheit kein Schnitt stattfinden.

Dagegen ergeben Selen-Pk. Nr. 58 ($a_1 = 1{,}405$, $e_1 = 2{,}803$, $A_1 = 1{,}030$) und Nr. 65 ($a_2 = 1{,}831$, $e_2 = 4{,}212$, $A_2 = 0{,}876$) im Diagramm einen Schnitt, wie es ja aus der Ungleichung

$$1{,}218 < a_1 < 1{,}619$$

folgen muß.

Zusammenfassend kann also gesagt werden:

Es ist unrichtig, daß sich ein jeder Pk. mit anderer Ladung als der des Elektrons sofort durch einen Schnitt in der Kurvenschar ausdrücken muß; es ist dies vielmehr unwahrscheinlich bei kleiner Variation der Ladungen und unmöglich, wenn gewisse analytische Voraussetzungen nicht gegeben sind.

An Hand von Beispielen wurde gezeigt, daß sich Kurven von Pk. mit stark voneinander abweichender Ladung nicht schneiden und auch nicht schneiden können. Insbesondere ist ein Schnitt überhaupt unmöglich, wenn das kleinere Teilchen die größere Ladung trägt.

Damit erscheinen die in der zitierten Arbeit gezogenen Schlüsse hinfällig.

Wien, III. Physik. Institut der Universität, Juli 1926.

---

[1]) Die dritten Stellen der angegebenen e und a sind bloß als Rechenresultate zu betrachten.

Über den Vorgang der Erregung bei der Lichtabsorption in Kristallen.

Von **Z. Gyulai**, zurzeit in Göttingen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1926.)

Die Arbeit untersucht die Temperaturabhängigkeit der „Erregung“ in gelb verfärbtem NaCl und das spontane Verschwinden der Erregung bei verschiedenen Temperaturen. Die Erregung wird mit einer Ausnahme rein optisch gemessen. Die Ergebnisse erklären, warum die Höchsterregung der Kristalle sich früher in weiten Grenzen von der Intensität des erregenden Lichtes unabhängig erwiesen hat, und stehen in guter Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß die Erregung auf „lichtelektrischen Gitterstörungen“ beruht. Zum Schluß wird kurz auf den Zusammenhang des allgemeinen Falles der „Erregung“ mit dem Sonderfall der Kristallphosphoreszenz hingewiesen.

§ 1. Bei der lichtelektrisch-quantenhaften Lichtabsorption in atomar verfärbten Alkalihalogeniden tritt der charakteristische Vorgang auf, den Gudden und Pohl[1]) als Erregung bezeichnen. Eine Verflachung des Absorptionsspektrums nach längeren Wellen, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist. Ich habe seinerzeit als erstes Beispiel das Spektrum erregter, gelber NaCl-Kristalle ausgemessen[2]), und diese Beobachtungen sind inzwischen mehrfach bestätigt worden[3]).

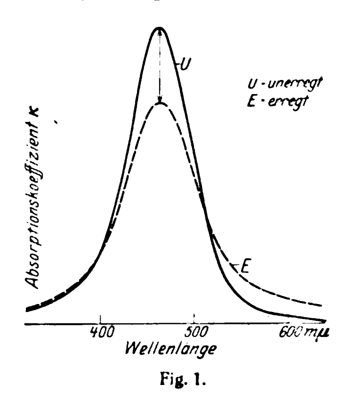


Fig. 1.

Die vorliegende Arbeit erweitert das Beobachtungsmaterial über die Erregung von NaCl-Kristallen und vergleicht die experimentellen Befunde mit der Vorstellung, die Gudden und Pohl[4]) inzwischen über das Wesen der Erregung und ihre Beseitigung durch langwelliges Licht entwickelt haben. Was von dieser Vorstellung hier für uns in Betracht kommt, sei zur Vereinfachung der Bezugnahme hier in drei Sätzen wiederholt:

1. Das Absorptionsspektrum des erregten Kristalles gleicht im wesentlichen dem des unerregten Kristalles bei gesteigerter Temperatur oder vermehrten Gitterfehlern. Infolgedessen werden als Ursache der

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **30**, 14, 1924.
[2]) Z. Gyulai, ebenda **33**, 251, 1925.
[3]) W. Flechsig, ebenda **36**, 605, 1926.
[4]) B. Gudden und R. Pohl, ebenda **37**, 881, 1926.

Erregung diejenigen Gitterstörungen betrachtet, die von der lichtelektrischen Trennung der Elementarladungen herrühren.

2. Diese „lichtelektrischen Gitterstörungen" sind weitgehend stabil, solange ihre Konzentration unter einem kritischen Grenzwert bleibt. Wird dieser Grenzwert in einem Volumenelement überschritten, so erfolgt ruckweise ein Ausgleich, der in diesem Volumenelement die Erregung beseitigt, also das ursprüngliche Absorptionsspektrum *U* in Fig. 1 wieder herstellt.

3. Diese kritische Grenzdichte der lichtelektrischen Störungen sinkt für alle Kristalle mit wachsender Temperatur, wie das schematisch in Fig. 2 skizziert ist. Dabei gibt es zwischen verschiedenen Kristallen, zum Teil schon zwischen verschiedenen Kristallindividuen der gleichen Art, erhebliche quantitative Unterschiede der Temperaturabhängigkeit.

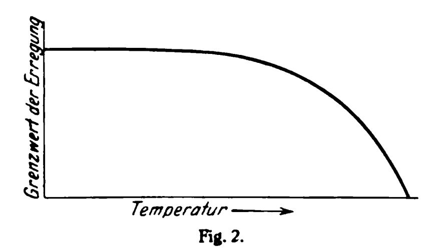


Fig. 2.

In den folgenden Paragraphen gebe ich die Darstellung meiner Versuche unabhängig von der hier soeben wiederholten Vorstellung, doch werde ich nachträglich in jedem Einzelfall zeigen, wie die Beobachtungen durch die Vorstellungen von Gudden und Pohl eine zwanglose Deutung finden.

§ 2. **Unabhängigkeit der Höchsterregung von der Lichtintensität.** Als Höchsterregung bezeichnen wir diejenige Erregung, die sich als Grenzwert bei beliebig langer Belichtungszeit einstellt. Ich hatte in meiner oben erwähnten Arbeit die Höchstwerte der Erregung miteinander verglichen, die man mit lichtelektrisch wirksamem Licht verschiedener Wellenlängen erzielen kann. Herr Dr. Tomaschek in Heidelberg hat mich freundlicherweise darauf aufmerksam gemacht, daß ich bei diesem Vergleich die Unabhängigkeit der erzielbaren Höchsterregung von der benutzten Lichtintensität zwar ausgesprochenerweise vorausgesetzt, aber nicht experimentell begründet habe. Ich habe das damals Versäumte inzwischen nachgeholt.

Das Beobachtungsverfahren war das früher benutzte: Als relatives Maß der Erregung galt mir die Absorption, die bei $\lambda = 630\,\mathrm{m}\mu$ durch die Erregung hervorgerufen wurde. Diese Absorption wurde genau wie früher nicht optisch, sondern elektrisch gemessen. Es wurde die Elektrizitätsmenge bestimmt, die bei einer konstant auffallenden Lichtmenge der Wellenlänge $630\,\mathrm{m}\mu$ als lichtelektrischer Primärstrom durch den

erregten NaCl-Kristall hindurchfloß. Zur Herstellung der Erregung wurde lichtelektrisch wirksames Licht des Spektralbereiches 410 bis 490 mμ angewandt. Die Intensität wurde mittels geeichter Siebblenden variiert.

Fig. 3 gibt die Ergebnisse. Bei voller Lichtintensität (100 Proz.) ist die Höchsterregung praktisch nach 5 Sek. erreicht. Bei 9,6 Proz. dieser Lichtintensität sind etwa 20 Sek. zur Erreichung des Höchstwertes erforderlich. Aber zum gleichen Höchstwert gelangt man auch noch bei nur 0,16 Proz. der Lichtintensität nach 320 Sek. Die Höchsterregung

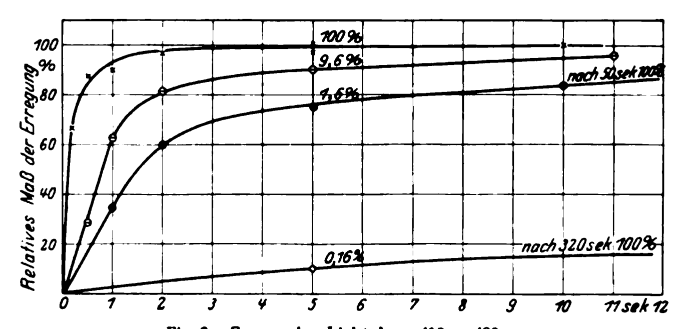


Fig. 3. Erregendes Licht $\lambda = 410 - 490$ mμ.
Die Prozentzahlen an den Kurven bedeuten die Intensität des erregenden Lichtes.

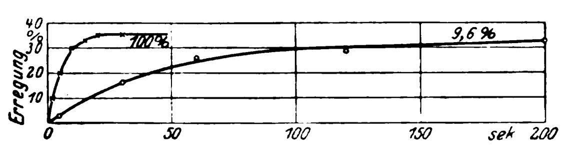


Fig. 4. Erregendes Licht $\lambda = 540 - 580$ mμ.

erweist sich also in den weiten Grenzen 500 : 1 von der Intensität des erregenden Lichtes unabhängig.

Entsprechende Versuche habe ich mit den Wellenlängen 540 bis 580 mμ durchgeführt. Diese Wellenlängen werden gemäß Fig. 1 bereits stark vom Absorptionsspektrum erregter Kristallgebiete mit absorbiert. Die erzielbare Höchsterregung liegt dementsprechend tiefer. Die Fig. 4 ist in gleichem Ordinatenmaßstab wie Fig. 3 gezeichnet. Die Lichtintensität konnte nur im Verhältnis von rund 10 : 1 geändert werden, da die Meßgenauigkeit sonst nicht mehr ausreichte. In diesen Grenzen war die Höchsterregung nach Fig. 4 auch hier unabhängig von der Intensität des lichtelektrisch wirksamen Lichtes.

Die Kristalle hatten bei den in Fig. 3 und 4 dargestellten Messungen eine Temperatur von 20°. Das Ergebnis, die weitgehende Unabhängig-

keit der Höchsterregung von der Lichtintensität, steht in guter Übereinstimmung mit Satz 2 in § 1.

Die ausführliche Meßreihe der Fig. 3 läßt noch eine andere Darstellung zu. Man kann die zeitliche Ausbildung der Erregung als Funktion der eingestrahlten Lichtmenge Jt darstellen. Das geschieht in Fig. 5. Man findet, daß die Höchsterregung dann mit dem größten Nutzeffekt, d. h. unter Aufwand der geringsten Lichtmenge Jt, hergestellt werden kann, wenn die Lichtintensität J klein ist. Große Lichtintensität bedeutet große räumliche Dichte des absorbierten Lichtes. Bei einer solchen tritt anscheinend häufiger der Fall ein, daß in etlichen Kristallgebieten die kritische Grenzdichte der Erregung überschritten wird, so

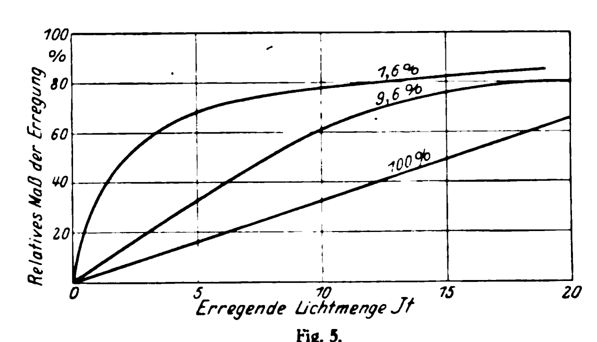


Fig. 5.
Die Prozentzahlen an den Kurven bedeuten die Intensität des erregenden Lichtes.

daß in diesen Gebieten der ruckweise Ausgleich erfolgt, und diese Gebiete erst durch weitere Lichtzufuhr neu erregt werden müssen.

§ 3. Temperaturabhängigkeit der Höchsterregung. Zur Klärung dieser Frage habe ich wiederum nur ein relatives Maß der Erregung benutzt, und zwar dieses Mal ein rein optisches. Die Änderung des maximalen Absorptionskoeffizienten k, wie sie in Fig. 1 durch den Doppelpfeil angedeutet ist. Der Absorptionskoeffizient wurde dabei mit Hilfe eines lichtelektrischen Photometers bestimmt, dessen Einzelheiten früher beschrieben wurden. Die NaCl-Kristalle befanden sich in einem elektrisch geheizten Gehäuse. Ihr Querschnitt war 15 × 25 mm. Es wurde abwechselnd ein gelber und ein unverfärbter Kristall in den Strahlengang gebracht, um die Reflexionsverluste zu eliminieren. Die Dicke der Kristalle in Richtung des Lichtweges betrug 30 mm. Zunächst wurden die Absorptionskoeffizienten des unerregten Kristalles bei verschiedenen Temperaturen gemessen, die zweite Spalte der Tabelle 1 gibt die Werte. Zur Beseitigung einer vom Meßlicht hervorgerufenen Er-



regung wurde zwischen je zwei Messungen eine Bestrahlung mit ultrarotem Lichte eingeschaltet.

Tabelle 1.
Temperaturabhängigkeit der Erregung.

Temperatur	Absorptionskoeffizient k in $J = J_0 e^{-kd}$		Differenz beider als relatives Maß der Erregung
	in unerregtem Kristall	in erregtem Kristall	
— 180	0,0989	0,0729	0,0259
— 55	0,083	0,062	0,0210
+ 20	0,072	0,057	0,015
42	0,070	0,0585	0,0115
46	0,069	0,0591	0,0099
65	0,066	0,0652	0,0008
75	0,064	0,064	0,0

Dann wurden in einer zweiten Meßreihe die Zahlen der dritten Spalte in Tabelle 1 gemessen, die Absorptionskoeffizienten des erregten Kristalles. Vor Beginn dieser Meßreihe wurde der Kristall rund zwei Minuten lang mit blauem Licht bis zu einem Höchstwert erregt. Um die Höchsterregung unter allen Umständen aufrecht zu erhalten, wurde dann weiterhin zwischen je zwei Bestimmungen des Absorptionskoeffizienten eine weitere Blaubestrahlung eingeschaltet. Zwischen Schluß derselben und der nächsten Absorptionsmessung verstrichen aus technischen Gründen etwa 20 Sek.

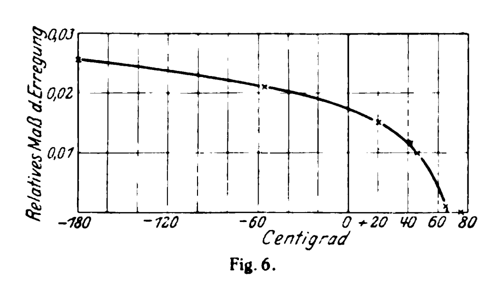


Fig. 6.

Am Schluß dieser zweiten Meßreihe wurde der Kristall wieder durch langwelliges Licht in seinen unerregten Ausgangszustand zurückversetzt. So konnte durch eine Kontrollmessung festgestellt werden, daß der Kristall sich nicht in merklicher Weise entfärbt hatte.

Die Differenz der zweiten und dritten Spalte ist in der letzten Spalte eingetragen. Es ist das relative Maß für die Erregung. Graphisch ist das Ergebnis in Fig. 6 dargestellt. Es bestätigt in der Hauptsache die mit Fig. 2 gemachte Voraussage. Daß die Erregung mit sinkender Temperatur keinen konstanten Wert erreicht, sondern noch langsam bis zur Temperatur der flüssigen Luft ansteigt, ist höchstwahrscheinlich nicht reell. Es ist wohl sicher durch die Wahl des unzulänglichen relativen Maßes vorgetäuscht: Die Abkühlung des Kristalles verschmälert das

Absorptionsspektrum *U* des unerregten Kristalles (Fig. 1) erheblich stärker als das des erregten. Das muß eine Zunahme der Erregung vortäuschen, solange man noch auf das unzureichende relative Maß der Erregung angewiesen ist.

Fig. 6 gibt nur ein individuelles Beispiel. Es gibt, wie aus Messungen von Gudden und Pohl hervorgeht, auch NaCl-Kristalle, die noch bei 100° eine merkliche Erregung zeigen.

§ 4. Das spontane Verschwinden der Erregung bei verschiedenen Temperaturen. Nach § 3 hat der Höchstwert der Erregung einen negativen Temperaturkoeffizienten, der mit steigender Temperatur dauernd zunimmt. Das bedingt notwendigerweise ein spontanes Verschwinden der Erregung, da es im Gitter dauernd lokale, statistische Temperaturschwankungen gibt. Ich habe dieses an sich schon bekannte spontane Verschwinden der Erregung zunächst bei Zimmertemperatur für verschiedene Kristalle untersucht. Die Fig. 7 gibt zwei aus vielen Beispielen. Die Kurve *a* bezieht sich auf einen Kristall, wie er unter meinem Material am häufigsten war: Die Erregung sank in etwa $2^1/_2$ Stdn. auf die Hälfte ihres anfänglichen Höchstwertes herunter. Nach 24 Stdn. waren noch etwa 5 Proz. vorhanden, die Einzelmessungen schwankten zwischen 2 und 9 Proz.

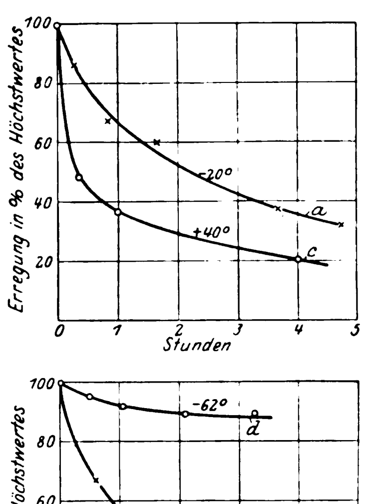


Fig. 7.

Kurve *b* bezieht sich auf einen Kristall, dessen Erregung schon bei Zimmertemperatur sehr rasch abfällt, der Halbwert wird schon nach 80 Min. erreicht. Diesen jähen Abfall beobachtet man an besonders tief verfärbten Kristallen, deren Absorptionskoeffizient für $\lambda = 460\,\mathrm{m}\mu$ zwischen 0,1 und 0,2 mm^{-1} liegt.

Die Kurven verlaufen zuerst steil, dann immer flacher und flacher. Volumenelemente, die schon bei kleiner lokaler Temperatursteigerung ihre kritische Grenzdichte erreichen, scheiden zuerst aus. Volumen-

elemente, deren lichtelektrische Gitterstörungen erst bei hohen Temperaturen die kritische Grenze erreichen, halten sich um so viel länger, als große Temperaturschwankungen seltener sind.

Nach dem Verlauf der Kurven war es möglich, daß der anfängliche Abfall noch erheblich steiler war, als es die Kurve 7 zeigt. Zwar sprachen die in Fig. 3 und 4 dargestellten Messungen von vornherein gegen diese Annahme. Der Höchstwert der Erregung hätte nicht in so weiten Grenzen von der Intensität des erregenden Lichtes unabhängig sein können, wenn während der bis zu 5 Min. ausgedehnten Erregungszeit ein merkliches spontanes Verschwinden der Erregung stattgefunden hätte.

Doch müßte dieser Schluß durch direkte Messungen bestätigt werden. Sie sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Man sieht, daß der Abfall der Erregung auch in den ersten Minuten nicht merklich steiler erfolgt, als man aus Fig. 7 entnimmt.

Tabelle 2.
Spontanes Verschwinden der Erregung bei 20°.

Zeit nach Schluß der Höchsterregung Min.	Absorptionskoeffizient k		Differenz beider als relatives Maß der Erregung
	in unerregtem Kristall	in erregtem Kristall	
0,0	0,0639	0,0503	0,0136
0,5		0,0510	0,0129
1,0		0,0511	0,0128
1,5		0,0509	0,0130
2,0		0,0510	0,0129
2,5		0,0511	0,0128
3,0		0,0512	0,0127
3,5		0,0510	0,0129
4,0		0,0512	0,0127
4,5		0,0511	0,0128
5,0			
5,5		0,0512	0,0127
6,0		0,0515	0,0124
7,0		0,0518	0,0121
8,0		0,0512	0,0127

Eine Steigerung der Temperatur über die Zimmertemperatur hinaus muß die Abfallgeschwindigkeit der Erregung ganz erheblich erhöhen: Nimmt doch der negative Temperaturkoeffizient der Höchsterregung nach Fig. 6 sehr rasch zu. Dem entspricht der Befund: Kurve *c* in Fig. 7 bezieht sich bei 40° auf den gleichen Kristall wie Kurve *a* bei 20°.

Andererseits muß eine Abkühlung des Kristalles die zeitliche Stabilität der Erregung vergrößern. Nach Fig. 6 ist der Temperaturkoeffizient der Höchsterregung bei — 60° recht klein. Kurve *b* bezog sich auf einen Kristall, dessen Erregung bei Zimmertemperatur abnorm rasch absank,

schon in 80 Min. auf die Hälfte. Bei — 60° ist selbst in diesem Kristall, wie Kurve *d* zeigt, die Erregung so stabil, daß sie in zwei Stunden erst um 10 Proz. heruntergeht.

Gudden und Pohl[1]) haben mehrfach darauf hingewiesen, wie weit verbreitet die Grundlagen der Kristallphosphoreszenz seien und daß die Emission von Phosphoreszenzlicht nur ein sehr spezieller Indikator für die Vorgänge darstelle, die sich allgemein durch optische „Erregung" und lichtelektrische Leitung nachweisen lassen. Der Inhalt dieses Paragraphen stützt mit seinen offensichtlichen Parallelen zu den Phosphoreszenzerscheinungen die genannte Auffassung auf das beste.

§ 5. Die vorliegende Mitteilung enthält nur einen Teil des von mir gewonnenen Beobachtungsmaterials. Ich hoffe, die Fortsetzung nach meiner Rückkehr nach Ungarn bringen zu können, insbesondere Beobachtungen über die Erregung bei rasch wechselnden Temperaturen. Auch diese bestätigen die in § 1 genannte Vorstellung vom kritischen Grenzwert der „lichtelektrischen Gitterstörungen" auf das beste.

Zum Schluß danke ich Herrn Prof. Pohl und Herrn Prof. Gudden sehr für die freundliche Aufnahme, die ich zwei Jahre hindurch in Göttingen gefunden habe.

Göttingen, I. Physikal. Institut der Universität, Juli 1926.

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **35**, 243, 1925.

Zur lichtelektrischen Wirkung in natürlichem blauen Steinsalz.

Von **R. Hilsch** und **R. Ottmer** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. August 1926.)

Die Mitteilung behandelt die Überlagerung des normalen und des selektiven Photoeffekts an den feinen ultramikroskopisch sichtbaren Na-Teilchen in natürlichem blauen NaCl, indem sie die bisher vorliegenden Messungen auf den Spektralbereich von 186 bis 2000 mμ erweitert.

Z. Gyulai[1]) hat vor einiger Zeit die lichtelektrische Leitung in natürlichem blauen Steinsalz zwischen $\lambda = 250$ und $700\,\mathrm{m}\mu$ untersucht. Er hat zunächst in relativem Maß die Zahl der Elektronen pro Einheit auffallender Lichtenergie ermittelt und das in der Kurve *A* gestrichelt dargestellte Ergebnis erhalten. Die Ausbeute zeigt bei etwa $360\,\mathrm{m}\mu$ ein ausgesprochenes Maximum, die gestrichelte Kurve ist das Mittel aus den beiden von Gyulai in seinen in Fig. 1 und 3 dargestellten Beobachtungen. — Diese spektrale Verteilung konnte zum Teil dadurch vorgetäuscht sein, daß das blaue NaCl unterhalb von $360\,\mathrm{m}\mu$ wieder stark durchsichtig wird und ein Teil des auffallenden Lichtes ungenutzt durch den Kristall hindurchgeht. Um diesem Einwand zu begegnen, hat Gyulai den optischen Absorptionskoeffizienten für seine blauen NaCl-Stücke zwischen 250 und $700\,\mathrm{m}\mu$ ausgemessen und das in Kurve *B* punktiert dargestellte Ergebnis gewonnen. Mit diesen Zahlen konnte Gyulai die lichtelektrischen Ströme der Kurve *A* auf die Einheit absorbierter Lichtenergie umrechnen und eine Benachteiligung der kurzen Wellen ausschalten. Er gelangte so zu dem punktierten Stück der Kurve *C*: es blieb also ein ausgesprochenes Maximum der lichtelektrischen Ausbeute auch dann erhalten, wenn kein Licht ungenutzt durch den Kristall hindurchging. Aus diesen Messungen schloß Gyulai, daß es sich um den selektiven Oberflächenphotoeffekt an den feinen, im Kristallgitter eingelagerten Na-Teilchen handle, wie sie Siedentopf[2]) durch

[1]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **35**, 411, 1926.
[2]) H. Siedentopf, Phys. ZS. **6**, 855, 1905.

ultramikroskopische Beobachtung hat sichtbar machen können. Gyulais Beobachtungen erscheinen als eine direkte Parallele zum Nachweis des

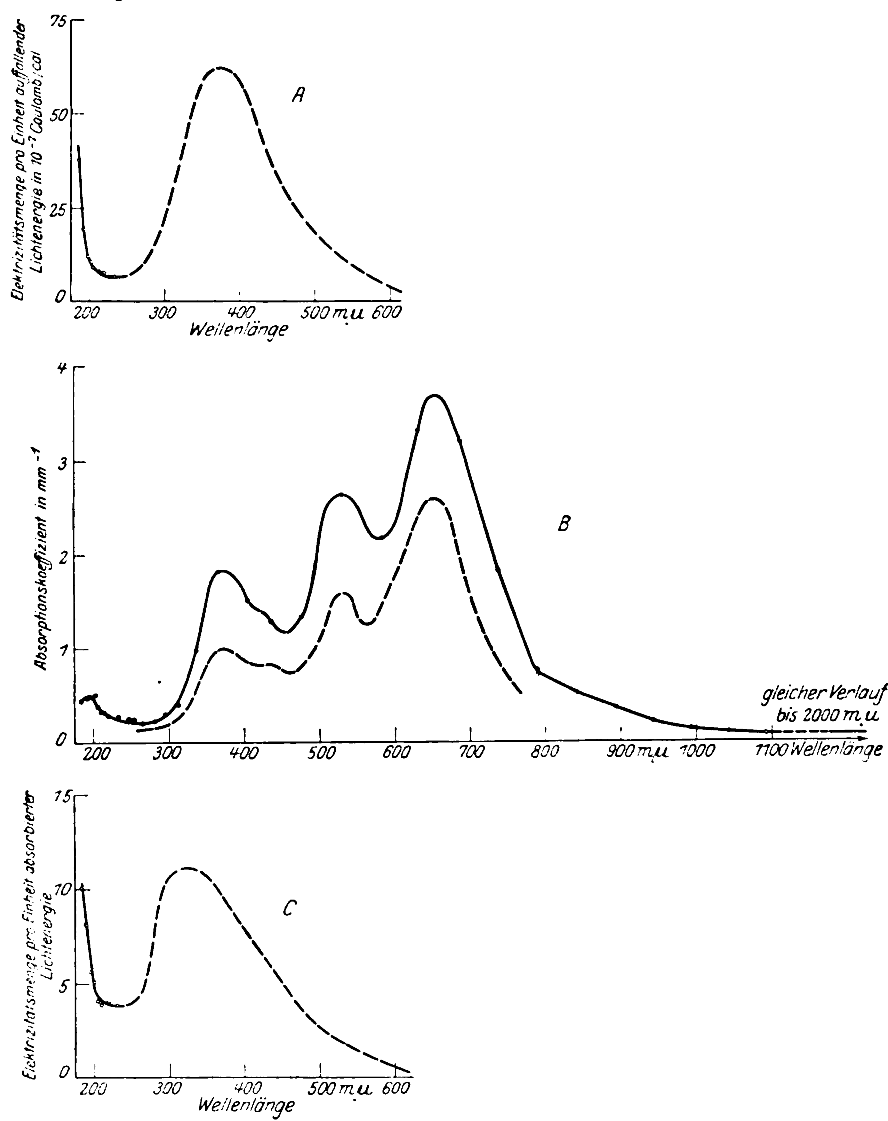


Fig. 1.

selektiven Photoeffektes in der Grenzschicht zweier fester Körper, der Gudden und Pohl[1]) vor einiger Zeit gelungen war.

[1]) P. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 245, 1925.

Untersuchungen, die wir beide in anderem Zusammenhange ausführen, haben Messungen ergeben, die Gyulais Beobachtungen auf das Intervall von 186 bis 2000 mμ erweitern und in einem nicht unwesentlichen Punkte ergänzen.

Die Messungen unterhalb von 250 mμ wurden teils mit Quarz-, teils mit Flußspatoptik ausgeführt. In beiden Fällen wurde das Licht zur Erzielung genügender Reinheit zweimal spektral zerlegt. Außer einer Hg-Lampe kamen Al-, Cd- und Zn-Funkenstrecken zur Anwendung. Zur Ausschaltung störender Intensitätsschwankungen kam das aus dem Röntgengebiet geläufige Verfahren in Anwendung: Ein Teil des Meßlichtes wurde seitlich abgezweigt und einer Na-Photometerzelle zugeführt. Die für die Absorptionsmessungen benutzte Photometerzelle enthielt ebenfalls Na als Metall. Die Kristalldicke betrug für die Absorptionsmessungen 1,4 mm.

Die Messung der lichtelektrischen Ströme geschah mit den gleichen optischen Hilfsmitteln. Die Energie des auffallenden Lichtes wurde nicht direkt, sondern mit Hilfe einer Na-Photozelle gemessen, die zuvor sorgfältig durch Vergleich mit einer Thermosäule geeicht worden war. Im übrigen erfolgte die Beobachtung der lichtelektrischen Ströme in der von Gyulai beschriebenen Weise. Nur wurde überdies noch durch besondere Kontrollmessungen festgestellt, daß die Messung nicht durch einen Oberflächenphotoeffekt der Messingelektroden gestört wurde.

Für die Absorptionsmessungen im Gebiete langer Wellen kam ein Reflexionsgitter und ein Radiomikrometer in Anwendung.

Die Ergebnisse sind mit ausgezogenen Linien in die drei Kurven *A B C* eingetragen. Zunächst ist es auffallend, wie weit in Kurve *B* die von Gyulai und von uns gemessenen Absorptionskurven übereinstimmen, obwohl es nicht die gleichen Kristallstücke waren. Es scheinen in Kristallen gleicher Herkunft, also wohl auch gleicher Entstehungsbedingungen, bestimmte Teilchengrößen des eingesprengten Na ausgezeichnet zu sein.

Weiter zeigt sich in Kurve *A*, daß die lichtelektrische Ausbeute, bezogen auf gleiche auffallende Lichtenergie unterhalb von etwa 230 mμ wieder ansteigt. — Dieser Anstieg bleibt auch in Kurve *C* erhalten, wenn man die Ausbeute auf gleiche absorbierte Lichtenergie umrechnet. Sie kann nicht dadurch zustande kommen, daß in gewissen Spektralbereichen ein großer Teil des Lichtes ungenutzt durch den Kristall hindurchgeht.

Auf die genaue Lage des Maximums in Kurve *C* möchten wir ebensowenig Wert legen wie Gyulai. Wesentlich erscheint uns nur der Anstieg in Richtung der kurzen Wellen. Die Kurven *A* und *C* gleichen so weitgehend den von Farwig[1]) am Oberflächenphotoeffekt kompakter Alkalimetalle gemessenen, daß man hier eine Überlagerung eines selektiven und eines normalen Oberflächenphotoeffektes an den eingesprengten kleinen Na-Teilchen wohl kaum von der Hand weisen kann. Wie diese Überlagerung beider Effekte allgemein optisch zu deuten ist, haben Gudden und Pohl[2]) schon früher ausgeführt; wir verweisen auf ihre Darlegungen.

Göttingen, erstes physikal. Institut der Universität, Juli 1926.

---

[1]) K. Farwig, ZS. f. Phys. **21**, 38, 1924.
[2]) R. Pohl, Die Naturwiss. **14**, 214, 1926.

Das ultrarote Absorptionsspektrum der Carbonate.

Von **Clemens Schaefer, Carl Bormuth** und **Frank Matossi** in Marburg a. d. Lahn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. August 1926.)

§ 1. Das ultrarote Spektrum wird bekanntlich hervorgerufen durch die Schwingungen von Ionen bzw. Ionengruppen. Die Anzahl dieser Eigenschwingungen läßt sich aus der Zahl der Freiheitsgrade in einfacher Weise berechnen. Nun hatte man schon lange bei Gasen festgestellt, daß oft mehr Eigenfrequenzen vorhanden waren, als der Zahl der Freiheitsgrade entspricht. Es zeigte sich aber zugleich, daß diese Diskrepanz nur scheinbar war, wenn man die Ober- bzw. Kombinationsschwingungen berücksichtigte. Diese treten dann auf, wenn die Schwingungen nicht harmonisch sind, d. h. wenn in der potentiellen Energie höhere als quadratische Glieder auftreten [1]). Diese Überlegungen lassen sich auch auf feste Körper anwenden: Cl. Schaefer und M. Thomas [2]) stellten so Oberschwingungen bei einigen Kristallen fest.

Eine genauere Untersuchung der Oberschwingungen, ihrer Lage und ihrer Intensitätsverhältnisse würde natürlich am besten an zweiatomigen Körpern angestellt, die nur eine ultrarote Grundfrequenz besitzen. Wir hatten zu diesem Zwecke an die besonders günstigen Alkalifluoride gedacht, die bis vor kurzem in geeigneten Kristallen nicht zu haben waren, die aber Spangenberg [3]) in verhältnismäßig gut ausgebildeten Stücken erhalten und im Auftrag der Firma Zeiß, Jena, untersucht hat. Leider stellten sich der Beschaffung dieser Kristalle unerwartete [4]) Schwierigkeiten entgegen, so daß wir auf die Untersuchung verzichten mußten.

---

[1]) Vgl. z. B. G. Hettner, ZS. f. Phys. **1**, 345, 1920.

[2]) Cl. Schaefer und M. Thomas, ZS. f. Phys. **12**, 330, 1923.

[3]) Spangenberg, ZS. f. Krist. **57**, 494, 1923.

[4]) Der Sachverhalt erscheint mir so interessant, daß ich ihn zur Kenntnis der Fachgenossen bringen möchte. Herr Spangenberg lehnte meine Bitte um Überlassung von Kristallen mit der Begründung ab, daß er der Firma Zeiß gegenüber verpflichtet sei, die gewisse Patente anmelden wolle. Nach Jahresfrist, nachdem meines Wissens die Patenterteilung abgelehnt war, wandte ich mich unter ausführlicher Darlegung der Ziele unserer Arbeit, die mit den Absichten der Firma Zeiß nicht kollidierte und unter Angebot der ausdrücklichen Verpflichtung, alle unsere Ergebnisse der Firma Zeiß vor der Drucklegung mitzuteilen, an den Mann, der das Erbe Abbes verwaltet, Herrn Professor Straubel in Jena. Als nach drei Monaten keine Antwort eingelaufen war, wiederholte ich diese Darlegungen in eingeschriebenem Briefe, der gleichfalls ohne Antwort blieb. Noch ein drittes Mal wiederholte sich derselbe Vorgang, so daß ich schließlich

Daher versuchten wir zunächst, die Carbonate, von denen wir gute Stücke bereits besaßen, auf Kombinationsschwingungen zu untersuchen. Schon Cl. Schaefer und M. Thomas[1]) hatten Kalkspat (senkrecht zur optischen Achse) untersucht, doch zeigte sich, daß die Messung, obwohl sie alle früheren übertraf, noch nicht genau genug war, um die Deutung aller Absorptionsbanden als Kombinationsfrequenzen zu ermöglichen. Eine besondere Erscheinung trat noch hinzu, um die Deutung der Kombinationsbeziehungen zu erschweren bzw. damals unmöglich zu machen: nämlich die Tatsache, daß schon die Grundschwingungen des ordentlichen Strahles bei rund 7, 14, 30, 60, 90 μ[2]) zueinander in (zufälliger) angenähert harmonischer Beziehung stehen.

Nun müssen aber die Kombinationen der inneren Schwingungen des CO_3-Ions (7 und 14 μ) bei allen Carbonaten auftreten, so daß man, worauf schon Schaefer und Thomas[3]) hinwiesen, bei Untersuchung vieler Carbonate eine Teilung des Spektrums erwarten kann, die eine Zuordnung sehr erleichtert: nämlich einen Teil, der allen Carbonaten gemeinsam ist und dessen Deutung daher allein mit den „inneren" Schwingungen gelingen muß, und einen zweiten Teil, der von Carbonat zu Carbonat wechselt, der also nur unter Zuhilfenahme der „äußeren" Schwingungen erklärt werden kann.

Ein zweiter Grund, die Carbonate genauer zu untersuchen, war der Wunsch, Aufschlüsse zu erhalten über die Struktur der CO_3-Gruppe, und zwar genauer, als dies der Röntgenanalyse möglich ist. In dieser Arbeit soll aber hierauf nur kurz hingewiesen werden, da wir auf diese Verhältnisse bei einer anderen Gelegenheit ausführlich eingehen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde demgemäß das Absorptionsspektrum folgender sechs Carbonate untersucht: Magnesit ($MgCO_3$), Kalkspat ($CaCO_3$), Dolomit ($Ca, MgCO_3$), Eisenspat ($FeCO_3$), Witherit ($BaCO_3$), und Cerussit ($PbCO_3$). Die ersten vier sind einachsig und

---

Herrn Straubel lediglich um die Bestätigung des Empfangs meiner Briefe ersuchte, wieder ohne Erfolg. Als ich dann später von einem hervorragenden Mitarbeiter der Firma Zeiß um eine Auskunft gebeten wurde, teilte ich ihm meine Erlebnisse mit, mit der Anfrage nach dem möglichen Grunde, erhielt aber die Antwort zurück, „daß er sich von einem persönlichen Eingreifen keinen Erfolg verspreche". — Ich zweifle nicht daran, daß Abbe, wüßte er von diesem Vorgange, sich im Grabe herumdrehen würde. Schaefer.

[1]) Cl. Schaefer und M. Thomas, l. c.

[2]) Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916; Th. Liebisch und H. Rubens, Berl. Ber. 1919, S. 198 und 876; ebenda 1921, S. 211; dasselbe Zitat gilt auch für die anderen Carbonate.

[3]) Cl. Schaefer und M. Thomas, l. c.

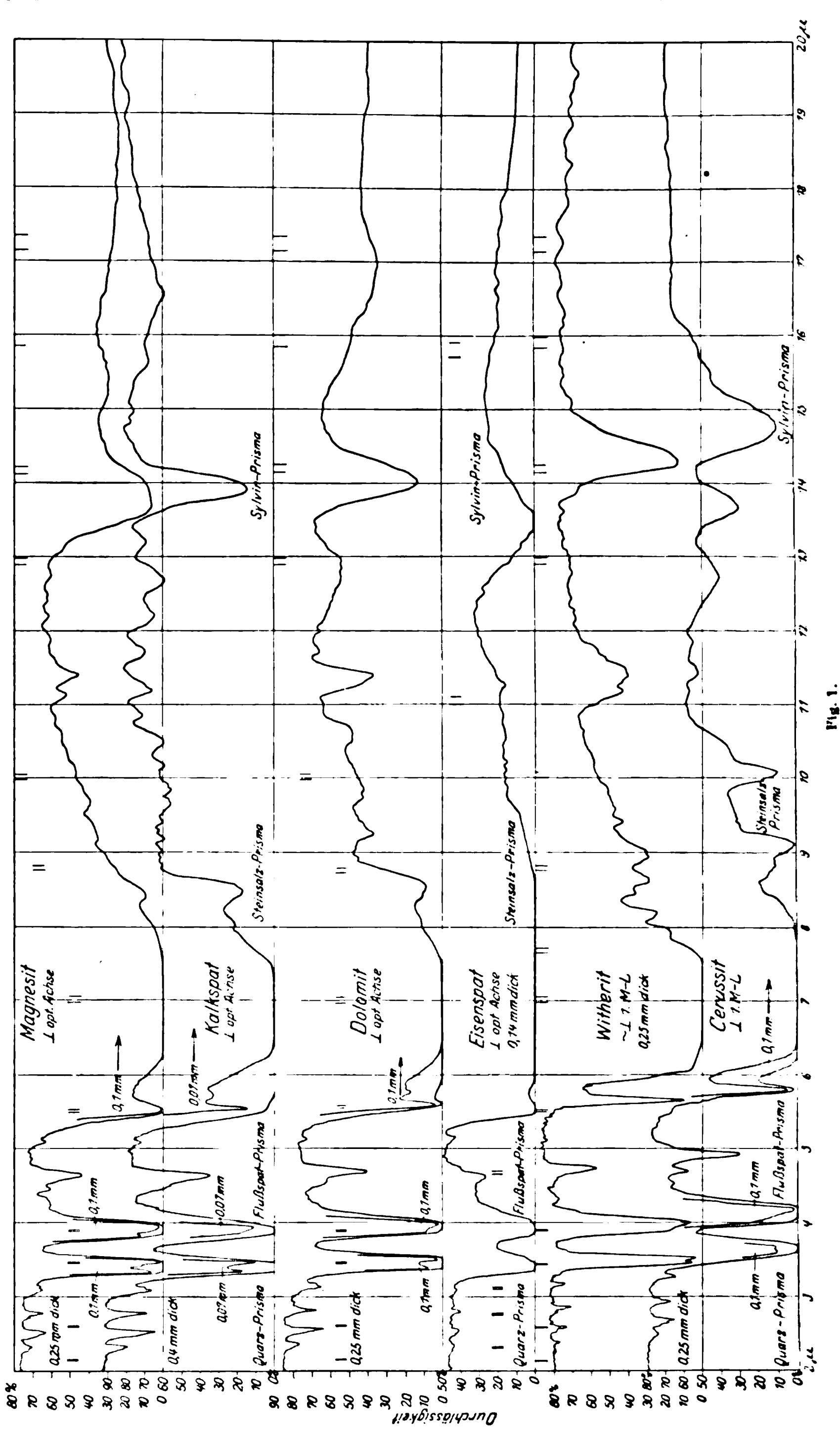

Magnesit
⊥ opt. Achse
Kalkspat
⊥ opt. Achse
Dolomit
⊥ opt. Achse
Eisenspat
⊥ opt. Achse
0,14 mm dick
Witherit
0,25 mm dick
Cerussit
Quarz-Prisma
Flußspat-Prisma
Steinsalz-Prisma
Sylvin-Prisma
Durchlässigkeit

Fig. 1.

waren senkrecht zur Achse geschnitten; Cerussit senkrecht zur ersten Mittellinie, Witherit war zufällig nicht genau senkrecht zur ersten Mittellinie, der Fehler betrug 15°. Ein siebentes Carbonat, Strontianit ($SrCO_3$), senkrecht zur ersten Mittellinie, ist in der nachstehenden Arbeit[1]) von F. I. G. Rawlins, A. M. Taylor und Eric K. Rideal bis $4\,\mu$ untersucht worden. Die Ergebnisse entsprechen, wie man sieht, den unserigen, so daß wir nicht besonders darauf zu verweisen brauchen.

§ 2. Messungsergebnisse. Die Versuchsanordnung war die übliche. Der spektralen Zerlegung diente ein Ultrarotspiegelspektrometer nach Rubens mit Wadswortheinrichtung. Als Prismen wurden solche aus Quarz, Flußspat, Steinsalz und Sylvin, je nach dem Spektralbereich, benutzt. Als Meßinstrument gebrauchten wir ein Mikroradiometer. Auf dem Kristalldünnschliff wurde ein Bild des Nernstbrenners erzeugt. Der Strahlengang war gut abgeblendet: falsche Strahlung war in meßbarem Betrage bis $10\,\mu$ nicht vorhanden, von da an machte sie sich in geringem Maße bemerkbar.

Die Ergebnisse der Messungen zeigt die Fig. 1. In derselben ist das gesamte Spektrum von $2\,\mu$ an dargestellt; im Bereiche von 1 bis $2\,\mu$ sind in Betracht kommende Eigenschwingungen nicht vorhanden. Als Abszissen sind die Wellenlängen in μ, als Ordinaten die Durchlässigkeiten in Prozenten der freien Strahlung angegeben. Es sind außerdem oben in die Figuren eingetragen die jeweilig benutzten spektralen Spaltbreiten und die Dicken der Kristallschnitte. In der Regel wurden zwei Dünnschliffe verwandt: ein dickerer, um auch schwache Minima festzustellen, und ein dünnerer, um Einzelheiten beobachten zu können. Der benutzte Eisenspat zeigte viele Risse und lieferte deshalb nur relativ ungenaue Werte; alle anderen Schnitte waren tadellos. Der Witherit war, wie erwähnt, falsch geschnitten, und unsere Messung zeigt deshalb auch das Minimum bei $11{,}4\,\mu$, das dem Strahl parallel zur ersten Mittellinie angehört. Die Angabe der relativen Lage der Minima kann als auf 2 bis 5 Prom. genau angesehen werden.

Ein Blick auf die Fig. 1 zeigt nun, daß die von Schaefer und Thomas ausgesprochene Erwartung in der Tat richtig war: das gesamte Spektrum kann in zwei Gruppen geteilt werden. Der kurzwellige Teil ($\lambda \angle 9\,\mu$) ist allen Carbonaten gemeinsam und ist den inneren Schwingungen des CO_3-Ions zuzuschreiben. Der langwellige Teil des Spektrums dagegen zeigt von

[1]) ZS. f. Phys. 39, 660—662, 1926.

Kristall zu Kristall verschiedenes Aussehen (abgesehen natürlich von der Grundfrequenz bei 14 μ).

Die Minima sind nicht bei allen Kristallen gleich stark ausgeprägt. So ist das Minimum bei 5,1 μ bei Witherit und Cerussit nur schwach vorhanden. Sodann treten bei Magnesit, Witherit und Cerussit (andeutungsweise auch bei Eisenspat) schwächere Minima bei 4,4 μ auf. Die Erklärung dieser Minima als Kombinationsfrequenzen wird weiter unten gegeben. Welche Minima als reell anzusehen sind, ist aus den Tabellen 2 und 3 zu entnehmen. Ein Minimum wurde nur dann als reell angesehen. wenn es bei mehrmaliger Messung (bei Kalkspat drei- bis sechsmal, sonst zwei- bis viermal) immer an derselben Stelle auftrat.

Die zwei starken Minima bei 7 μ und 14 μ entsprechen den Reflexionsmaximis des ordentlichen Strahles bzw. des senkrecht zur ersten Mittellinie schwingenden Strahles [1]). Es ist schon lange bekannt, daß zwischen Reflexions- und Absorptionsspektrum eine Verschiebung auftritt, und zwar ist gewöhnlich die Absorptionsstelle nach längeren Wellen gegen die Reflexionsstelle verschoben. Försterling [2]) hat diese Tatsache theoretisch gedeutet und für die Verschiebung eine Formel aufgestellt. Auch hier haben wir eine Verschiebung des Absorptionsspektrums gegen das Reflexionsspektrum. Doch ist hier die Verschiebung in umgekehrtem Sinne vorhanden, d. h. $\lambda_{abs.} \angle \lambda_{refl.}$. Dies widerspricht der Försterlingschen Formel und der bisherigen Erfahrung an anderen Substanzen und zeigt, daß hier kompliziertere Verhältnisse vorliegen, als sie der Försterlingschen Theorie zugrunde gelegt sind; man kann z. B. daran denken, daß in unserem Falle der Einfluß der benachbarten Eigenschwingungen nicht verschwindet, was gegen die Voraussetzung der Formel ist Die Verschiebung ist bei 14 μ deutlich zu sehen und außerhalb der Fehlergrenze, bei 7 μ ist sie wegen der Breite der Auslöschung schlecht festzustellen. In Tabelle 1 ist eine Zusammenstellung der Tatsachen gegeben.

Aus Fig. 1 ist noch zu ersehen, daß die kurzwelligen Minima sich als Doppelminima herausstellen. Am deutlichsten bei 3,5 μ (der

Tabelle 1.

	CO_3					
	Mg—	Ca—	Fe—	Ba—	Pb—	Ca.Mg—
$\lambda_{refl.}$ in μ	13,78	14,16	13,54	14,48	15,00	14,70
$\lambda_{abs.}$ in μ	13,68	13,92	13,50	14,32	14,75	14,05

[1]) Cl. Schaefer und M. Schubert, l. c.

[2]) K. Försterling, Ann. d. Phys. 61, 577, 1920.

Oktave von 7 μ, vgl. § 3). Auch die Grundschwingung (7 μ) ist doppelt. Das zeigen schon die Messungen von Schaefer und Schubert; doch haben wir das Reflexionsmaximum des Kalkspats noch genauer gemessen und diesen Befund sicher bestätigen können. Brester[1]) hat auf Grund der Kristallgittertheorie gezeigt, wie diese Aufspaltung zu erklären ist. Hat das CO_3-Ion eine streng trigyrische ebene Anordnung, wie sie auf Grund der Röntgenanalyse bisher angenommen wurde, dann existieren zwei Frequenzen senkrecht zur optischen Achse (bzw. zur ersten Mittellinie) (bei 7 μ und 14 μ), eine parallel zur Achse (11 μ) und eine optisch inaktive. Ist aber in der Gruppe irgend eine Vorzugsrichtung gegeben, etwa dadurch, daß das Dreieck der O-Atome gleichschenkelig ist, dann spalten sich die Frequenzen senkrecht zur Achse auf in je zwei parallel der Basis und der Höhe des Dreiecks mit nur wenig verschiedenen Wellenlängen. Bei den zweiachsigen Kristallen sind diese Vorzugsrichtungen auch in makroskopischem Sinne vorhanden, und im polarisierten Licht tritt demgemäß eine Aufspaltung des Maximums senkrecht zur ersten Mittellinie in zwei Komponenten (parallel zur zweiten Mittellinie und parallel zur optischen Normale) auf[2]). Bei den einachsigen Kristallen ist diese Unsymmetrie zwar in der CO_3-Gruppe selbst vorhanden, gleicht sich aber im Mittel (bzw. durch eine besondere Anordnung) aus, da sonst Einachsigkeit unmöglich wäre. In natürlichem Licht ist also hier zwischen ein- und zweiachsigen Kristallen kein Unterschied zu konstatieren, was auch ein Blick auf Fig. 1 durchaus bestätigt. Insbesondere sind die Dublettaufspaltungen bei beiden von derselben Größenordnung, was auf eine Verzerrung der CO_3-Gruppe von etwa gleicher Größe schließen läßt. Auf diese Verhältnisse soll im Zusammenhang mit darauf bezüglichen Experimenten in einer späteren Arbeit ausführlich eingegangen werden. Es soll hier nur noch erwähnt werden, daß nach dem Gesagten die Zahl der Maxima, die der CO_3-Gruppe zugeschrieben werden muß, bei den ein- bzw. zweiachsigen Carbonaten nicht doppelt bzw. dreifach so groß sein kann als bei den regulären, was man nach einem allgemeinen Satze der Gittertheorie zu erwarten geneigt sein könnte, und was z. B. nach den Messungen von Schaefer und Schubert bei den Sulfaten[3]) und Nitraten[4]) zuzutreffen scheint.

---

[1]) C. I. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen. Diss. Utrecht und ZS. f. Phys. **24**, 324, 1924.

[2]) Cl. Schaefer und M. Schubert, l. c.

[3]) Dieselben, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916.

[4]) Dieselben, ebenda **55**, 577, 1918.

§ 3. Kombinationsschwingungen des CO_3-Ions. Das CO_3-Ion besitzt nach der Theorie Bresters[1]) und Kornfelds[2]) drei aktive Grundfrequenzen. Bei zweien von diesen, die wir ν_1 und ν_2 nennen wollen, schwingt das elektrische Moment in der Dreiecksebene ($7\,\mu$ und $14\,\mu$), bei der dritten (ν_3) dagegen senkrecht zu derselben ($11\,\mu$). Die berechneten und beobachteten Eigenfrequenzen stimmen befriedigend miteinander überein. Außerdem besitzt die CO_3-Gruppe nach der Rechnung von Kornfeld eine inaktive Eigenschwingung (ν_0) bei etwa $8\,\mu$. Aus diesen Grundschwingungen berechnen sich die Kombinationsfrequenzen zu

$$\nu = \sum s_p \nu_p,$$

wo ν_p die Grundschwingungen und die s_p ganze Zahlen sind.

Die Grundschwingungen entnehmen wir den Reflexionsmessungen von Schaefer und Schubert. Es zeigt sich indessen, daß damit allein

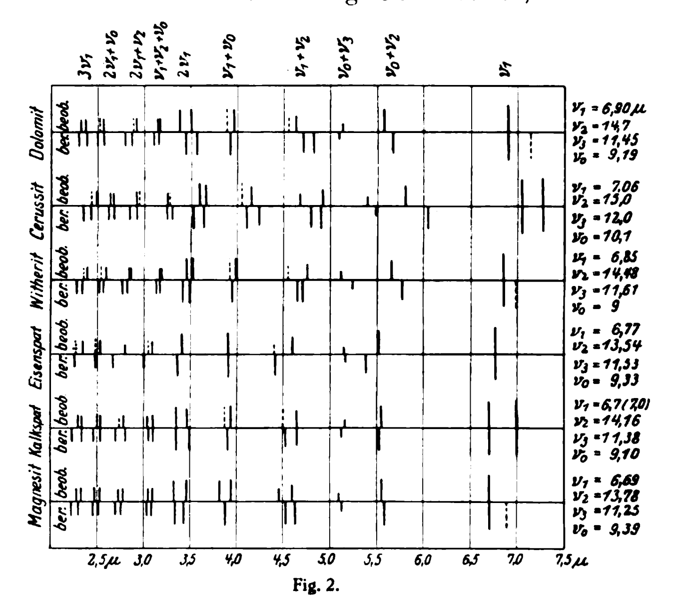


Fig. 2.

die beobachteten Absorptionsminima nicht erklärt werden können. Man bedarf vielmehr zu ihrer formalen Darstellung der Zuhilfenahme der inaktiven Schwingung ν_0. So sonderbar es im ersten Moment erscheinen mag, daß eine inaktive Schwingung mit einer aktiven eine aktive Kombinationsschwingung erzeugen könne, so scheint doch kein triftiger Grund

[1]) C. I. Brester, l. c.

[2]) H. Kornfeld, ZS. f. Phys. **26**, 205, 1924.

Tabelle 2. Die inneren Schwingungen der Carbonate.

Grundfrequenzen	Magnesit*		Kalkspat		Dolomit*		Eisenspat		Witherit*		Cerussit	
ν_1 ⊥	6,69 μ		6,7 u. 7,0 μ		6,9 μ		6,77 μ		6,85 μ		7,04 u. 7,28 μ	
ν_2 ⊥	13,78		14,16		14,7		13,54		14,48		15,00	
ν_0	9,39		9,10		9,19		9,33		9,57		10,10	
ν_3 ‖	11,25		11,38		11,45		11,53		11,61		12,00	
Kombinationen	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
$2\nu_1$	3,48	3,47	3,50	3,47	3,57	3,50	3,36	3,41	3,49	3,525	3,64	3,67
	3,34	3,33	3,35	3,35	3,45	3,38			3,42	3,455	3,52	3,60
$\nu_1 + \nu_2$ [1]	4,62	4,60	4,64	4,64	4,82	4,63	4,41	4,60	4,70	4,75	4,90	4,92
	4,53	4,46	4,52	4,50?	4,71	4,56	—	4,3?	4,65	4,33?	4,79	4,68?
$\nu_1 + \nu_0$	3,99	3,94	3,96	3,93	4,02	3,97	3,91	3,91	4,04	3,99	4,23	4,15
	3,88	3,82	3,90	(3,87)	3,93	(3,89)			3,95	(3,92)	4,10	(4,05)
$\nu_2 + \nu_0$	5,58	5,55	5,52	5,545	5,67	5,58	5,38	5,52	5,77	5,66	6,04	5,80
$\nu_3 + \nu_0$	5,12	5,10	5,12	5,15	5,09	5,13	5,16	5,15	5,24	5,12	5,49	5,40
$3\nu_1$	2,30	2,33	2,33	2,33	2,38	2,37	2,26	2,34	2,33	2,388	2,43	2,497
	2,23	2,29	2,23	2,30	2,30	3,325		(2,27)	2,28	(2,35)	2,35	(2,44)
$2\nu_1 + \nu_2$	2,76	2,78	2,80	2,786	2,87	2,92	2,67	2,80	2,82	2,855	2,93	2,928
	2,70	2,73	2,70	(2,74)	2,80	(2,89)			2,77	2,84	2,85	(2,955)?
$2\nu_1 + \nu_0$	2,52	2,53	2,53	2,533	2,57	2,57	2,48	2,53	2,56	2,595	2,68	2,677
	2,47	2,48	2,46	(2,5)?	2,51	(2,53)		(2,485)	2,52	(2,54)	2,62	2,645
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_0$	3,08	3,10	3,10	3,10	3,11	3,14	3,00	3,09	3,16	3,17	3,30	3,26
	3,04	3,05	3,05	3,04	3,16	3,17		(3,05)	3,13	3,16	3,25	(3,28)?
$\nu_1 - \nu_2$	13,0	—	12,9	12,7?	13,0	12,9?	14,5	—	13,0	—	13,3	13,68?
$2\nu_1 - \nu_0$	5,20	5,10?	5,31	—	5,53	—	5,31	—	5,34	—	5,41	5,4?
$\nu_1 + \nu_2 - \nu_0$	8,50	8,43	9,0	9,02	9,8	9,85	8,37	#	9,42	9,14	9,13	9,11
$\nu_1 + \nu_0 - \nu_2$	5,46	—	5,34	—	5,37	—	5,68	—	5,52	—	5,74	5,8?

#: Innerhalb der Auslöschung, ?: Deutung unsicher, (): Nur angedeutet.
*: Aufspaltung aus $2\nu_1$ berechnet.

dagegen zu sprechen. Wir berechnen die inaktive Schwingung aus dem Minimum bei 3,9 μ, das als $\nu_0 + \nu_1$ gedeutet wurde. Sie liegt etwa bei 9 bis 10 μ. Die Zuhilfenahme dieser inaktiven Frequenz ermöglicht es nun, fünf Minima, die anderweitig nicht zu erklären sind, zu deuten.

Den Vergleich zwischen Rechnung und Beobachtung zeigen Tabelle 2 und Fig. 2.

[1] Die beobachtete Aufspaltung des Dubletts ist hier — im Gegensatz zu allen übrigen Fällen — größer als die berechnete; deshalb sind die meisten Ziffern mit einem Fragezeichen versehen, um anzudeuten, daß die Deutung zweifelhaft erscheint. Man kann nämlich diese Zahlen auch deuten als Differenzschwingung ($2\nu_1 - \nu_2$), womit nicht behauptet werden soll, daß dies wahrscheinlicher sei.

Tabelle 3. Di…

Innere Grundfrequenzen wie in Tabelle 1.	Magnesit			Kalkspat			Dolomit		
Äußere Grundfrequenzen ν' ⊥	—			30 μ			29 μ		
ν'' ⊥	—			55			74		
ν''' ⊥	—			94			—		
ν' ∥	—			—			—		
	beob.	komb.	ber.	beob.	komb.	ber.	beob.	komb.	ber
	8,42	$\nu_1 + \nu_2 - \nu_0$	8,66	8,0	$\nu'' + \nu_0$	7,8	8,52	$\nu_1 - 2\nu''$	8,47
	9,7	—	—	8,47	$\nu''' + \nu_0$	8,3	9,26	ν_0?	9,19
	11,13	ν_3	11,25	9,02	$\nu_1 + \nu_2 - \nu_0$	9,0	9,85	$\nu' + \nu_2$	9,8
	11,40			9,19	$2\nu'' + \nu_2$	9,24	10,65	$2\nu'' + \nu_2$	10,58
	13,7	ν_2	13,78	9,65	$\nu' + \nu_2$	9,51	11,4	ν_3	11,45
				9,85	—	—	11,74	—	—
				10,16	$3\nu'$	10,0	12,9	$\nu_1 - \nu_2$	13,0
				10,5	—	—	14,05	ν_2	14,7
				10,8	$2\nu''' + \nu_2$	10,77	17.0	—	—
				11,2	$\nu'' + \nu_2$	11,12			
				11,7	$\nu'' + 2\nu'$	11,8			
				12,21	$\nu''' + \nu_2$	12,13			
				12,70	$\nu_1 - \nu_2$	12,9			
				13,2	—	—			
				13,92	ν_2	14,16			
				15,0	$2\nu'$	15,0			
				16,5	$\nu' + \nu'' + \nu'''$	16,1			

Hierzu ist im einzelnen folgendes zur Erläuterung zu bemerken: In Fig. 2 sind die Lagen der Minima durch Striche angegeben, und zwar ist oben immer die berechnete und unten die beobachtete Lage gezeichnet. Auch die Aufspaltung der Doppelminima ist berücksichtigt. Sie wurde bei Kalkspat und Cerussit berechnet aus der Aufspaltung in Reflexion bei 7 μ, bei den anderen aus der Aufspaltung in Absorption bei 3,5 μ. Die Minima, die in der Beobachtung nur angedeutet sind, sind gestrichelt gezeichnet; in der Tabelle 2 sind sie eingeklammert. Bei Eisenspat konnte keine Aufspaltung berechnet werden, da bei 3,5 μ wegen der schlechten Beschaffenheit des Kristalls totale Auslöschung auftrat, so daß keine Einzelheiten mehr erkennbar waren. Aus der Aufspaltung bei $2\nu_1$ wurde rückwärts die von ν_1 selber berechnet. Die Lage des berechneten zweiten Minimums ist gestrichelt. Die ausgezogene Linie bei 7 μ gibt die Lage des Reflexionsmaximums an, die der Berechnung zugrunde liegt. Wie schon erwähnt, ist die inaktive Schwingung ν_0 aus $\nu_0 + \nu_1$ berechnet. Es wurde für $\nu_0 + \nu_1$ ein Mittelwert genommen, der unter „berechnet“ eingezeichnet ist. Die beobachtete Größe der Aufspaltung ist meist kleiner als die berechnete; das erklärt sich aber zwanglos als eine Folge der zu kleinen Auflösungsfähigkeit der Apparatur.

angwelligen Minima.

Eisenspat			Witherit			Cerussit		
30 μ 51 — —			— 46,5 μ — 55			— 64 μ — —		
beob.	komb.	ber.	beob.	komb.	ber.	beob.	komb.	ber.
11,25	ν_3	11,53	7,91	$\nu'' + \nu_0$	7,93	8,84	—	—
13,5	ν_2	13,54	8,15	$\nu' + \nu_0$	8,18	9,11	$\nu_1 + \nu_2 - \nu_0$	9,11
			8,47	—	—	10,08	$2\nu'' + \nu_2$	10,0
			8,57	—	—	11,42	—	—
			8,95	$2\nu'' + \nu_2$	8,76	11,65	ν_3?	12,00
			9,4	$\nu_1 + \nu_2 - \nu_0$	9,48	12,72	—	—
			11,2	$\nu'' + \nu_2$	11,07	13,68	$\nu_1 - \nu_2$	13,3
			11,4	ν_3	11,61	14,72	ν_2	15,00
			14,32	ν_2	14,48			

Die Intensitäten entsprechen in befriedigender Weise den Werten, die man nach der Ordnung Σs_p der Oberschwingung erwarten darf. Je größer Σs_p, um so kleiner die Intensität. In Fig. 2 ist die Intensität durch die Länge der Striche angedeutet. Selbst in Einzelheiten gilt dies. So ist z. B. ν_2 schwächer als ν_1; folglich ist auch $\nu_1 + \nu_2$ schwächer als $2\nu_1$, $\nu_2 + \nu_0$ schwächer als $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_0$ schwächer als $2\nu_1 + \nu_0$. Dagegen ist allerdings $3\nu_1$ schwächer als $2\nu_1 + \nu_2$.

Es treten auch Differenzschwingungen auf, wenn sie auch nicht bei allen Kristallen verbürgt werden können. Ihr Auftreten ist zwar aus quantentheoretischen Gründen weniger wahrscheinlich als das der entsprechenden Summationsschwingungen[1]), doch sind sie bei CO_2 zweifelsfrei nachgewiesen[2]).

Das Minimum bei 5,1 μ ist gedeutet als $\nu_3 + \nu_0$, sollte also dem außerordentlichen Strahl angehören und bei unserer Beobachtung gar nicht auftreten können. Da wir aber anharmonische Bindung haben, so

[1]) Vgl. z. B. G. Hettner, ZS. f. Phys. **31**, 276, 1925.
[2]) Cl. Schaefer und B. Philipps, ZS. f. Phys. **36**, 641, 1926.

schwingen die Atome nicht streng in den von der Theorie geforderten Richtungen; denn die Theorie setzt harmonische Bindung voraus. Es müssen also auch solche Frequenzen, die dem außerordentlichen Strahl angehören (genauer: die parallel zur optischen Achse bzw. ersten Mittellinie schwingen), auftreten, natürlich mit entsprechend geringer Intensität. Daher erscheint unsere Deutung berechtigt. Aus demselben Grunde müßten natürlich auch die Grundfrequenzen des außerordentlichen Strahles im Spektrum des ordentlichen Strahles schwach auftreten, auch die inaktive Eigenschwingung müßte schwach aktiv werden. So könnte man die Minima 11,14 μ bei Magnesit, 11,4 μ bei Dolomit, 11,25 μ bei Eisenspat als ν_3 auffassen, um so mehr, als sie auf andere Weise nicht gedeutet werden können. Bei dem komplizierter gebauten Dolomit hat das Minimum bei 11,4 μ eine ziemlich große Intensität, was unserer Anschauung auch entspricht. Es scheint, daß im Spektrum des Dolomits auch die inaktive Frequenz, durch das Minimum bei 9,26 μ repräsentiert wird. Die berechnete Lage ist 9,19 μ. In den übrigen Spektren dagegen kann das Auftreten von ν_0 nicht ohne Willkür behauptet werden.

Über die Abhängigkeit vom Metallatom ist zu bemerken, daß im allgemeinen die Minima mit wachsendem Atomgewicht nach langen Wellen zu verschoben werden. Für ν_1 ist dies ausnahmslos der Fall (abgesehen von Dolomit, der aber als Doppelsalz eine Sonderstellung einnimmt, also nicht in die Reihe zu passen braucht), aber nicht bei ν_2 und ν_3. Andere Gesetzmäßigkeiten wurden nicht gefunden.

§ 4. Das langwellige Spektrum. Inwieweit man das langwellige Spektrum als ein Kombinationsschwingungsspektrum deuten kann, zeigt Tabelle 3.

In ihr sind auch die im langwelligen Gebiet liegenden inneren Schwingungen verzeichnet. Die Grundfrequenzen, die den Schwingungen zwischen Metall- und CO_3-Ion entsprechen, sind den Messungen von Liebisch und Rubens[1]) entnommen. Bei Witherit wurde auch die Schwingung parallel zur ersten Mittellinie berücksichtigt, da er falsch geschnitten war.

Eine genauere Betrachtung zeigt, daß die Tabelle wenig befriedigt. Nicht nur fehlen viele an sich mögliche Kombinationen, sondern einige Minima bleiben völlig unerklärt. Daran ändert auch nichts die Heranziehung der Grundfrequenzen des außerordentlichen Strahles. Ebenso sind die Intensitäten fast nirgends in Übereinstimmung mit der theore-

1) Th. Liebisch und H. Rubens, l. c.

tischen Schätzung. Dabei ist in Betracht zu ziehen, daß wir nur bis zu Oberschwingungen dritter Ordnung gegangen sind.

Bei den Grundfrequenzen ist unter „berechnet“ die Lage des Reflexionsmaximums angegeben.

§ 5. Die vollständige Erklärung des Spektrums der Carbonate ist nach dem Gesagten noch nicht erreicht. Zunächst müßte das Spektrum des außerordentlichen Strahles untersucht werden, da es wahrscheinlich viel einfacher ist als die gemessenen Spektren. Sodann könnte das Spektrum der Nitrate zum Vergleich herangezogen werden. Diese haben bekanntlich [1]) die gleichen Eigenfrequenzen wie die Carbonate, nur ist die Zuordnung zu den Schwingungsrichtungen eine andere. Eine derartige Untersuchung ist im Gange; wir hoffen, bald darüber berichten zu können.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft sind wir für wertvolle Förderung unserer Untersuchungen zu lebhaftestem Danke verpflichtet.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität, im August 1926.

[1]) Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **55**, 577, 1918.

Das Absorptionsspektrum des Strontianits im kurzwelligen Ultrarot.

Von **F. Jan. G. Rawlins, A. M. Taylor** und **Erik K. Rideal** in Cambridge (Engl.).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. August 1926.)

Auf Veranlassung von Prof. Schaefer, Marburg, haben wir die Absorption von Strontianit ($SrCO_3$) in dem mittels Quarzprisma zugänglichen Ultrarotbereich (bis ungefähr $4\,\mu$) untersucht.

Die Apparatur (Fig. 1) bestand aus einem Spektrometer mit Wadsworth-Einrichtung, einem Thermoelement und einem empfindlichen Galvanometer. Die Spektrometerspiegel besaßen eine Brennweite von 27 cm und

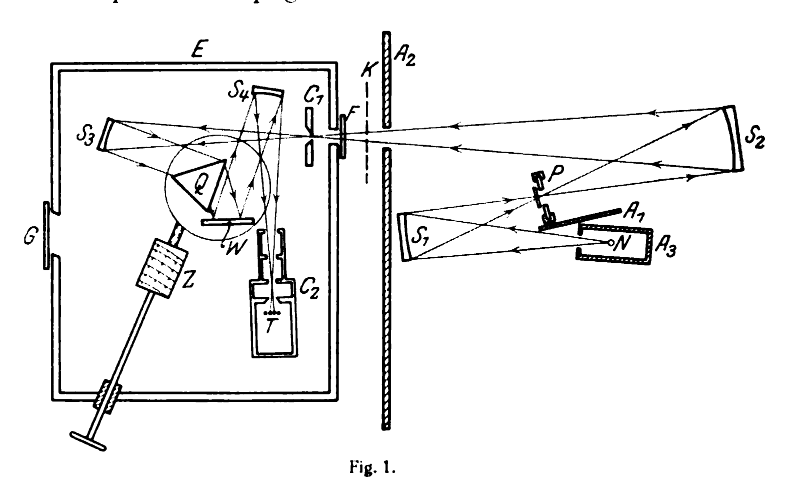


Fig. 1.

eine Apertur von 38 mm. Der Nernstbrenner brannte mit 0,74 Amp. Zur Beseitigung von Störungen wurden Spektrometer und Thermoelement in einen hermetisch verschließbaren, gußeisernen Kasten, der mit den für die Trommeleinstellung usw. nötigen Fernstern versehen war, eingeschlossen. Diese Vorkehrung verhinderte adiabatische Druckänderungen und die daraus hervorgehenden Temperaturschwankungen; die Ruhelage des Galvanometers blieb somit fest. Mechanische Störungen des Galvanometers wurden erfolgreich behoben, indem dasselbe auf eine feste Säule gestellt wurde, die ihrerseits wieder direkt auf dem Fundament des Gebäudes saß. Dieselbe Methode erwies sich auch für ein Mikroradiometer als brauchbar.

Es sollen nun hier keine weiteren Einzelheiten über das rein Experimentelle gegeben werden, da dieses von einem von uns (A. M. T.) kürzlich in einer Mitteilung an die „Nature“ [1]) geschehen ist.

Wir fanden, daß es notwendig war, alle Beobachtungen nachts (vorzugsweise nach Mitternacht) zu machen, und unter diesen Bedingungen halten wir uns für berechtigt, eine Genauigkeit von ± 0,5 Proz. für

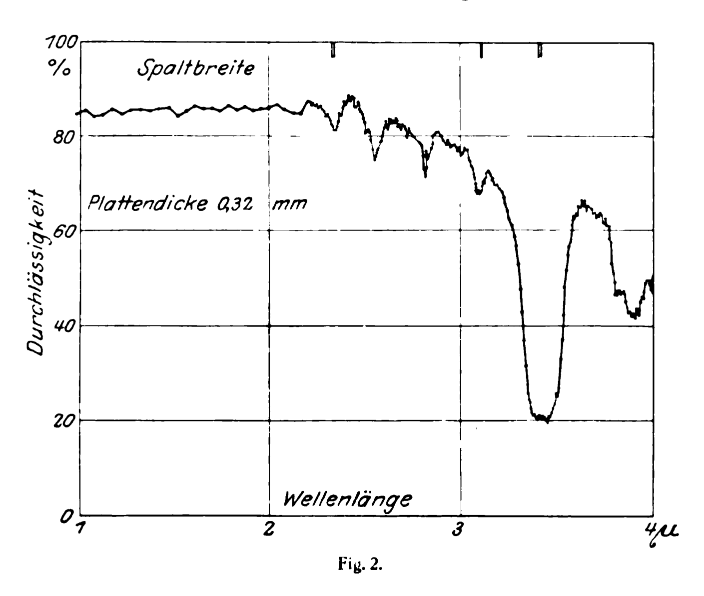


Fig. 2.

die prozentuale Durchlässigkeit zu beanspruchen. Die Spektrometereinstellung wurde geprüft mit Hilfe der Kalkspatminima, für deren genaue Kenntnis wir Herrn Prof. Schaefer sehr zu Dank verpflichtet sind.

μ	Bemerkung
2,314	
(2,537)	Dublett nur angedeutet
2,550	
2,818	
(2,828)	Dublett nur angedeutet
3,091	
3,100	
3,392	
3,452	
3,903	etwas unsicher

[1]) Nature 117, June 26, 1926, Nr. 2956.

Die Ergebnisse. Wir fanden folgende Durchlässigkeitsminima für Strontianit (Schnitt ⊥ 1. Mittellinie, Dicke 0,32 mm), die in der vorstehenden Tabelle mitgeteilt sind.

Wir geben in Fig. 2 unsere gemessene Kurve wieder, welche in derselben Weise aufgetragen ist wie die Marburger Kurven der vorhergehenden Arbeit. Die benutzten Spaltbreiten waren, in Wellenlängen ausgedrückt: 0,015 μ, 0,009 μ und 0,017 μ; sie sind am oberen Rande der Fig. 2 angegeben.

Zum Schlusse möchten wir noch Herrn Prof. Schaefer unseren Dank aussprechen für seine Hilfe und Unterstützung während der Untersuchungen, hauptsächlich gegenüber einem von uns (F. J. G. R.) während seiner Tätigkeit 1925 am Marburger Physikalischen Institut. Auch Herrn Dr. Bormuth sind wir dankbar für die Mitteilung seiner experimentellen Erfahrungen.

Cambridge, Laboratory of Physical Chemistry, 23. Juni 1926.

Beitrag zur Kenntnis der anomalen optischen Rotationsdispersion und der magnetischen Rotationsdispersion solcher Körper, deren optische Dispersion der Drehung anomal ist[1]).

Von **Walter Pfleiderer** in Basel.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1926.)

Die experimentelle Untersuchung beschäftigt sich mit der optischen und magnetischen Rotationsdispersion (zum Teil bei verschiedener Konzentration), Absorption und gewöhnlicher Dispersion von folgenden Substanzen: Kampferchinon in Toluol, Diphenylmethylenkampfer in Benzol, Phenylmethylenkampfer in Benzol, Diphenylkampfermethan in Benzol, Kupfertartrat und Ätzkali in Wasser, Kupfersalz des Oxymethylenkampfers in Äthylalkohol, Ferrisalz des Oxymethylenkampfers in Äthylalkohol. — 1. Bei zwei Lösungen: I. Kampferchinon in Toluol, II. Diphenylmethylenkampfer in Benzol, wurde nachgewiesen, daß außer der optischen auch die magnetische Drehung im Absorptionsgebiet anomal ist (Cottonsches Phänomen). — 2. Die Kurven, welche die optische bzw. magnetische Rotationsdispersion als Funktion der Wellenlänge darstellen, haben an den Stellen der beginnenden Anomalie scharfe Umkehrpunkte. Diese verschieben sich mit zunehmender Konzentration gegen zunehmende Wellenlängen, und zwar liegen sie für beide Drehungen an der gleichen Stelle im Spektrum, nämlich beim Beginn des Absorptionsstreifens. — 3. Bei einer Lösung von Diphenylmethylenkampfer in Benzol wurde festgestellt, daß die optische Drehung dieser Lösung nicht nur „relativ anomal", sondern im Absorptionsgebiet völlig anomal ist (Cottonsches Phänomen). Mit diesem Nachweis entfällt der Einwand, den L. Silberstrom von hier aus gegen die Allgemeingültigkeit des Cottonschen Phänomens erhoben hatte. — 4. Maßgebend für die optische und die magnetische Drehung der gelösten Substanz ist außer dem Drehvermögen des Moleküls die Zahl der gelösten Moleküle. Ist das Molekulargewicht der gelösten Substanz groß gegen das Molekulargewicht des Lösungsmittels, so ist bei einer Gewichtskonzentration von 10 Proz. die Zahl der gelösten Moleküle noch klein. An dem Beispiel der wässerigen Lösung von Kupfertartrat und Ätzkali wurde gezeigt, daß es wegen der Größe der Beobachtungsfehler nicht möglich ist, die magnetische Rotationsdispersion der gelösten Substanz quantitativ zu ermitteln, wenn die Gewichtskonzentration nicht mindestens 20 Proz. beträgt. Dagegen ist es wohl möglich, qualitativ den Sinn der magnetischen Drehung der gelösten Substanz zu bestimmen. — 5. Bei allen Substanzen mit Anomalie der optischen Rotationsdispersion, bei denen die Brechung gemessen wurde, erwies sich diese als völlig normal. — 6. Messungen der magnetischen Drehung von Toluol an 24 Stellen des Spektrums ergaben in dem Bereich von 632 bis 450 mμ die magnetische Drehung mit der Größe $\lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda}$ proportional (Beziehung von H. Becquerel). In dem Gebiet von 450 bis 430 mμ fanden sich Abweichungen außerhalb der Fehlergrenze.

[1]) Gekürzte Basler Dissertation.



§ 1. A. Cotton[1]) hat darauf hingewiesen, daß ein Zusammenhang besteht zwischen der Anomalie der optischen und magnetischen Drehung einerseits und der Absorption andererseits. Bei einer Reihe von Fällen ist dieser Zusammenhang sichergestellt, z. B. bei den Lösungen der Salze der seltenen Erden, die besonders G. J. Elias[2]) eingehend studiert hat (wässerige Lösungen der Nitrate von Praseodym, Neodym, Samarium, Erbium). Hier liegen die Fälle deshalb klar, weil die Banden der Beobachtung völlig zugänglich sind. Liegt die Absorption im Ultravioletten, so wird man im allgemeinen nicht beurteilen können, ob ein Zusammenhang zwischen der Anomalie der optischen bzw. magnetischen Drehung und der Absorption existiert, wenn es nicht auf photographischem Wege gelingt, die Drehung bis zu der Bande zu verfolgen.

Will man daher Einzelheiten der Anomalie studieren, wie z. B. Einfluß der Konzentration, des Lösungsmittels oder des Feldes auf die Anomalie, so wird man hauptsächlich solche Substanzen aufsuchen müssen, bei denen das Absorptionsgebiet zugänglich ist.

Im folgenden führe ich die Ergebnisse der Messungen an zwei Lösungen auf, bei denen der Zusammenhang zwischen Absorption und Anomalie der optischen bzw. magnetischen Drehung ein eindeutiger ist. Kampferchinon in Toluol (§ 3) und Diphenylmethylenkampfer in Benzol (§ 4). Bei der ersten Lösung (§ 3) habe ich den Einfluß der Konzentration auf den Charakter der Anomalie eingehend untersucht. In anderen Fällen, in denen Anomalie der optischen Drehung vorhanden war, nämlich bei einer wässerigen Lösung von Kupfertartrat und Ätzkali (§ 6 und 7), alkoholischen Lösungen von Salzen des Oxymethylenkampfers (§ 8), war der Zusammenhang zwischen Anomalie der optischen Drehung und Absorption nicht klar erkennbar. Die Absorption liegt hier im wesentlichen im Ultraviolett. Die magnetische Drehung zeigt keine Anomalie, höchstens kleinere Unregelmäßigkeiten.

§ 2. Anordnung und Meßverfahren. 1. Die Anordnung zur Messung der optischen und magnetischen Drehung, die ich benutzt habe, ist eingehend beschrieben in der Dissertation von A. Krethlow[3]).

In den Polarisationsapparat von Schmidt und Haensch mit dreiteiligem Lippichschen Prisma und 50 cm Zwischenraum zwischen

[1]) A. Cotton, Ann. chim. phys. (7) **8**, 347, 1896; Eclair. électr. **8**, 162 und 198, 1896.

[2]) G. J. Elias, Phys. ZS. **7**, 931, 1906; Diss. Utrecht 1909; Ann. d. Phys. **35**, 298, 1911.

[3]) A. Krethlow, Diss. Basel. ZS. f. wiss. Photogr. **28**, 233, 1925.

Polarisator und Analysator wurde eine Spule zur Erzeugung des Magnetfeldes eingeschaltet.

2. Sämtliche Messungen der Drehung und der Brechung sind gemacht bei 20,0° C $\pm$ 0,1° C. Absorptionsaufnahmen bei etwa 18° C.

3. Zur Bestimmung eines Punktes der Kurve der optischen Rotationsdispersion machte ich in der Regel 10, in einzelnen Fällen in den Absorptionsgebieten bis zu 40 Messungen; für einen Punkt der Kurve der magnetischen Rotationsdispersion zwischen 5 und 20 Messungen nach jeder Seite des Feldes.

4. Die zur Erzeugung des Magnetfeldes verwandte Stromstärke betrug in der Regel zwischen 35 und 40 Ampere. Das in der Spule erzeugte Feld war von A. Krethlow (l. c.) mit Hilfe der genau bekannten magnetischen Drehung des Wassers für die Natriumlinie bestimmt worden zu 60,7676 Gauß für 1 Ampere. Eine Rechnung mit den bekannten Dimensionen der Spule ergab für 1 Ampere ein Feld von 60,16 Gauß, also eine Übereinstimmung von 1 Proz.

Zur Messung der Drehung verwandte ich ein 5-cm-Rohr.

5. Ein Fehler von 0.4 Proz. ist bedingt

a) durch die Ablesungsgenauigkeit des verwandten Amperemeters,

b) durch den Umstand, daß zwischen der Einstellung auf Feldergleichheit und der Ablesung der Stromstärke eine gewisse Zeit vergeht.

6. Die Absorption wurde gemessen mit einem Spektrographen von Schmidt und Haensch nach der Methode von V. Henri[1]). Ich verwandte einen Eisenbogen (Elektrodendurchmesser 4 und 6 mm); Stromstärke etwa 1 Ampere.

Der Absorptionskoeffizient ε an einer bestimmten Stelle λ ist definiert durch die Beziehung

$$\frac{J_0}{J} = e^{-\varepsilon \cdot c \cdot a}. \tag{1}$$

Es bedeuten J die ungeschwächte Intensität des Eisenbogens (ohne absorbierende Substanz; Normalaufnahmen), J_0 die geschwächte Intensität des Eisenbogens (mit absorbierender Substanz; Absorptionsaufnahmen), e die Basis des natürlichen Logarithmensystems, c die Konzentration (angegeben in Grammolekülen pro Liter), a die Schichtdicke in Zentimetern.

Außerdem gilt, wenn für ein bestimmtes λ gleiche Schwärzung der photographischen Platte durch die Intensität J in der Zeit t erzielt

[1]) V. Henri, Etudes de photochimie, Paris 1919.



wurde (Normalaufnahmen) wie durch die Intensität J_0 in der Zeit t_0 (Absorptionsaufnahmen), die Beziehung

$$\frac{J_0}{J} = \left(\frac{t}{t_0}\right)^n, \tag{2}$$

wobei n eine Konstante der verwendeten Plattenart ist.

Aus (1) und (2) folgt:

$$e^{-\varepsilon . c . a} = \left(\frac{t}{t_0}\right)^n. \tag{3}$$

Aus Gleichung (3) wurde ε berechnet mit Hilfe der gemessenen Größen c, a, t, t_0; n war für die von mir verwendeten Agfa-Filme von Herrn cand. phil. V. Hardung bestimmt worden zu 0,86.

Für Messungen im Rot habe ich die Filme sensibilisiert mit einer Lösung von Dicyanin in Alkohol nach dem Verfahren von K. W. Meissner[1]).

7. Die Brechung wurde mit dem Refraktometer von Pulfrich gemessen; die Genauigkeit der gemessenen Brechungsexponenten betrug $1 . 10^{-4}$.

§ 3. Kampferchinon in Toluol. Der Kampferchinon wurde mir, ebenso wie sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Substanzen, von Herrn Prof. Dr. H. Rupe, dem Leiter der organischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Basel zur Verfügung gestellt. Ich möchte nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. H. Rupe auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank hierfür auszudrücken.

Kampferchinon ist chemisch wohl definiert, besitzt eine starke und ausgeprägt anomale optische Drehung und hat eine begrenzte Absorptionsbande zwischen $\lambda = 515\,\mathrm{m}\mu$ und $400\,\mathrm{m}\mu$, die für okulare Beobachtung noch zugänglich ist.

Die optische Drehung wurde von N. Wedeneewa[2]) zum Teil auf photographischem Wege gemessen für eine bestimmte Konzentration. Meine Messungen mit derselben Konzentration zeigen befriedigende Übereinstimmung (vgl. Fig. 1).

Die gewonnenen Resultate sind zusammengestellt in den Tabellen 1 bis 8 und den Fig. 1 und 2.

Es bedeuten: α optische Drehung der Lösung in Graden, gemessen im 5-cm-Rohr, 20,0° C; M magnetische Drehung der Lösung in Graden,

---

1) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **50**, 713, 1915.
2) N. Wedeneewa, ebenda **72**, 122, 1923.



5-cm-Rohr, 20,0° C für 1 Ampere Stromstärke in der Spule $\equiv$ 60,77 Gauß; $\varDelta\alpha$ wahrscheinlicher Fehler in α, ausgedrückt in Prozenten von α:

$$\varDelta\alpha = \frac{\pm \frac{2}{3}\sqrt{\frac{\sum \delta^2}{n(n-1)}} \cdot 100}{\alpha} \text{ Proz.};$$

δ Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert; n die Zahl der Einzelmessungen; $\varDelta M$: Fehler in $M = \frac{|M_1 - M|}{M} \cdot 100$ Proz.

M_1 ist der Mittelwert sämtlicher Einzelmessungen der magnetischen Drehung bei einer bestimmten Richtung des Feldes für 1 Ampere Strom-

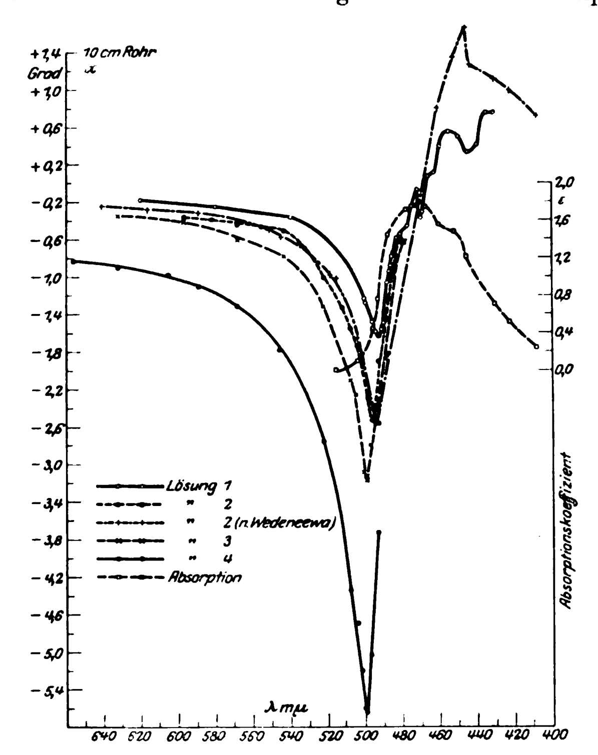


Fig. 1. Optische Drehung von Lösungen. Kampferchinon in Toluol.

stärke; M_2 der entsprechende Mittelwert für die entgegengesetzte Feldrichtung.

$M = \frac{M_1 + M_2}{2}$. Der Mittelwert der Messungen der magnetischen Drehung bei der jeweils verwendeten Feldstärke (35 bis 40 Ampere) ist

mit einem Fehler behaftet in der Größe des wahrscheinlichen Fehlers von α an der betreffenden Stelle λ.

Bemerkung. Ist der absolute Betrag der magnetischen Drehung der Lösung größer als der absolute Betrag der Drehung des Lösungsmittels, so ist die magnetische Drehung der gelösten Substanz gleichsinnig wie die des Lösungsmittels. Ist dagegen der absolute Betrag der

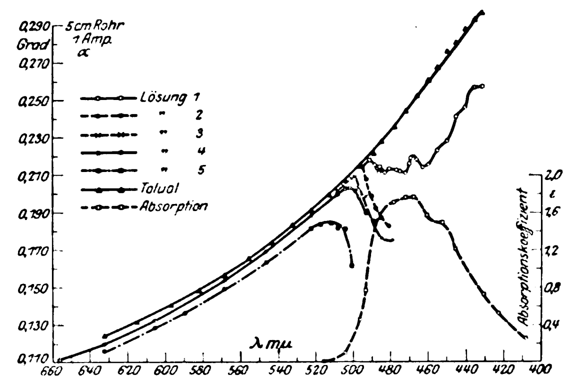


Fig. 2. Magnetische Drehung von Lösungen. Kampferchinon in Toluol.

magnetischen Drehung der Lösung (wie in dem hier vorliegenden Falle) kleiner als der absolute Betrag des Lösungsmittels (vgl. Fig. 2), so sind zwei Fälle möglich:

1. die magnetische Drehung der gelösten Substanz ist gegensinnig gegenüber der magnetischen Drehung des Lösungsmittels;

2. die magnetische Drehung der gelösten Substanz ist kleiner als die magnetische Drehung des Lösungsmittels.

In dem hier vorliegenden Falle (Kampferchinon in Toluol) muß man annehmen, daß die Drehung des Kampferchinons der Drehung von Toluol entgegengesetzt, also negativ ist aus folgenden Gründen:

1. Im Absorptionsgebiet ist die Drehung des Kampferchinons sicher negativ (vgl. Fig. 2). Aus der Stetigkeit der Übergänge (vgl. vor allem die Kurven der Lösungen 4 und 5, Fig. 2) muß man schließen, daß in dem ganzen untersuchten Gebiet die Drehung negativ ist.

2. Von der Lösung 4 wird am Schlusse dieses Paragraphen gezeigt, daß in ihr auf 1000 Moleküle Toluol 6 Moleküle Kampferchinon entfallen. Wäre die magnetische Drehung des Kampferchinons gleichsinnig wie die von Toluol, nur von kleinerem Betrage, so könnte der Unterschied zwischen der magnetischen Drehung von Toluol und der Lösung 4

höchstens 6 Prom. betragen; er beträgt aber an den Stellen $\lambda = 632{,}5\,m\mu$ und $568{,}5\,m\mu$ 3 bzw. 4 Proz. (vgl. Tabellen 4 und 15). Dies ist nur verständlich, wenn man die Drehung des Kampferchinons als negativ annimmt.

Tabelle 1 (vgl. Fig. 1 und 2).

Kampferchinon, $\left[C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CO \\ \mid \\ \diagdown CO\end{matrix}\right]$, in Toluol.

α: Optische Drehung: anomal; von negativen Werten durch ein negatives Extremum zu positiven Werten übergehend.

Magnetische Drehung: a) Lösung (M): positiv; anomal; Umkehrpunkt im Violett. b) Lösungsmittel: positiv (gleicher Drehsinn wie bei Wasser). c) Kampferchinon: negativ.

Lösung 1: 0,2024 g Kampferchinon in 100 cm³ Toluol. ($^1/_{80}$ normal.)

$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.	$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.
620,0	$-0,08_1{}^0$	6,2	$0,127_5{}^0$	1,5	481,0	$-0,27_0{}^0$		$0,213_0{}^0$	1,5
580,0	$-0,12_0$		$0,150_5$	1,3	477,0	$-0,22_5$		$0,212_5$	0,3
540,0	$-0,18_2$		$0,175_0$	0,0	475,0	$-0,12_1$		$0,212_3$	0,5
500,5	$-0,61_6$		$0,210_5$	2	472,0	$-0,03_0$	43	$0,211_1$	0
500,0	$-0,64_1$		$0,212_1$	0	470,0	$-0,18_1$	11	$0,216_0$	2,3
496,5	$-0,73_9$		$0,213_2$	1,5	469,3	$-0,15_2$		$0,219_1$	0,5
494,5	$-0,79_1$		$0,216_1$	1	466,0	$+0,04_0$		$0,218_0$	1
491,0	$-0,78_2$		$0,217_5$	0,8	463,0	$+0,06_2$		$0,214_3$	0,5
490,5	$-0,76_7$		$0,218_0$	1	460,0	$+0,20_1$		$0,215_5$	2,3
490,0	$-0,74_4$		$0,217_0$	0,5	455,0	$+0,28_0$	8,2	$0,223_1$	2
488,3	$-0,53_0$		$0,215_2$	0,5	450,0	$+0,25_2$		$0,228_2$	2
487,0	$-0,47_1$	2,8	$0,213_5$	0,8	445,0	$+0,17_2$		$0,241_0$	0,5
486,0	$-0,44_0$		$0,211_1$	1,5	440,0	$+0,21_3$	7,1	$0,246_1$	0,4
485,7	$-0,39_2$		$0,214_2$	0,3	435,0	$+0,38_1$	4,2	$0,257_0$	0,4
483,0	$-0,29_1$		$0,211_1$	0,5	431,0	$+0,38_2$		$0,257_2$	2

Tabelle 2 (vgl. Fig. 1 und 2).

Lösung 2: 0,3457 g Kampferchinon in 100 cm³ Toluol.

$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.	$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.
597,0	$-0,18_5{}^0$	2,7	$0,139_5{}^0$	0,2	504,2	$-0,86_3{}^0$		$0,206_1{}^0$	1
582,0	$-0,19_6$		$0,148_1$	1	498,5	$-1,15_0$		$0,214_1$	1
568,5	$-0,22_0$		$0,156_5$	0,3	495,0	$-1,27_0$	1,1	$0,214_5$	0,8
555,5	$-0,23_0$		$0,165_2$	0,3	493,0	$-0,95_0$		$0,207_5$	1,2
543,5	$-0,25_5$		$0,173_1$	1,2	490,0	$-0,64_1$		$0,198_5$	0,8
532,5	$-0,34_6$		$0,181_5$	0,8	488,0	$-0,61_6$		$0,192_1$	0
522,3	$-0,50_6$		$0,190_5$	0,3	485,0	$-0,36_0$		$0,187_2$	0
512,5	$-0,66_4$		$0,199_2$	0,3	481,0	$-0,29_0$	5,0	$0,182_5$	0,3
508,0	$-0,77_3$		$0,203_5$	0,7					

Tabelle 3 (vgl. Fig. 1 und 2).
Lösung 3: 0,5011 g Kampferchinon in 100 cm³ Toluol.

$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.	$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.
632,5	$-0,16_6{}^0$	5,4	$0,121_8{}^0$	1,7	500,5	$-1,53_9{}^0$		$0,208_1{}^0$	0,5
597,0	$-0,19_4$		$0,138_3$	1	499,0	$-1,58_3$	0,5	$0,208_5$	0,3
568,5	$-0,30_0$		$0,157_1$	1,5	497,0	$-1,39_7$		$0,203_1$	0,5
543,5	$-0,38_3$		$0,173_3$	1,2	493,0	$-1,28_2$		$0,193_5$	1,7
522,3	$-0,65_8$		$0,189_3$	1	489,0	$-0,93_4$		$0,185_3$	0,7
508,0	$-1,04_9$		$0,202_1$	0,5	485,0	$-0,48_9$		$0,175_5$	0,3
505,0	$-1,13_0$		$0,204_3$	1	479,0	$-0,31_2$	6,5	$0,174_5$	0

Tabelle 4 (vgl. Fig. 1 und 2).
Lösung 4: 1,0003 g Kampferchinon in 100 cm³ Lösung. Lösungsmittel: Toluol.

$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.	$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.
656,3	$-0,40_5{}^0$	1,7	$0,111_5{}^0$	1,4	508,0	$-2,16_9{}^0$		$0,199_5{}^0$	0,3
632,5	$-0,44_5$		$0,120_5$	0,8	504,0	$-2,34_3$		$0,202_5$	0,8
605,5	$-0,48_7$		$0,133_5$	0,3	502,0	$-2,60_2$		$0,203_0$	0
589,3	$-0,54_9$	0,9	$0,143_0$	0,7	500,5	$-2,80_1$	0,4	$0,202_5$	0,3
568,5	$-0,65_5$		$0,154_5$	1	499,0	$-2,82_2$		$0,201_5$	0,8
546,3	$-0,89_3$	0,8	$0,169_1$	0,6	497,0	$-2,51_6$		$0,198_0$	0,8
522,3	$-1,37_5$		$0,188_0$	0,6	493,0	$-1,86_2$	0,5	$0,183_5$	0,5

Tabelle 5 (vgl. Fig. 1 und 2).
Lösung 5: 8,7353 g Kampferchinon in 100 cm³ Lösung. Lösungsmittel: Toluol.

$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.	$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.
656,3	$-2,78_5{}^0$	0,2	$0,107_5{}^0$	1,4	522,3	$-12,18_3{}^0$		$0,180_9{}^0$	0,8
632,5	$-3,25_5$		$0,116_0$	0,3	517,0	$-13,73_1$		$0,183_3$	0,6
605,5	$-3,99_3$		$0,128_5$	0,3	512,0	$-14,82_9$		$0,183_6$	0,8
589,3	$-4,66_0$	0,1	$0,137_0$	0,7	508,0	$-15,49_6$	0,1	$0,181_2$	0,7
568,5	$-5,77_5$	0,1	$0,149_0$	0	504,0	$-14,84_6$		$0,181_2$	0,5
546,3	$-7,63_9$	0,1	$0,162_6$	0,9	500,5	$-8,32_5$		$0,161_0$	3,8

In Fig. 1 sind die von mir im 5-cm-Rohr gemessenen Drehungen, auf das 10-cm-Rohr umgerechnet, aufgetragen.

Die Ausweichungen der Kurve der optischen Drehung von Lösung 1 (Fig. 1) bei $\lambda = 445\,m\mu$ und $470\,m\mu$, sowie die Ausweichung der Kurve der magnetischen Drehung (Fig. 2, Lösung 1) bei $\lambda = 470\,m\mu$ liegen außerhalb der Fehlergrenze.

In den Fig. 1 und 2 ist die von N. Wedeneewa (l. c.) gemessene Absorptionskurve eingetragen.

Die Absorption wurde von N. Wedeneewa mit dem König-Martensschen Spektralphotometer gemessen. Schichtdicke: 2,01 cm.

Konzentration: 0,6913 g Kampferchinon in 200 cm³ Lösung (Lösungsmittel: Toluol).

Es ist in der von Wedeneewa gemessenen Absorptionskurve beiderseitig von $\lambda = 460$ mμ deutlich eine Unregelmäßigkeit zu erkennen. Nach dem Verlauf der Kurven der optischen bzw. magnetischen Drehung (siehe Fig. 1 und 2) ist zu vermuten, daß sich bei $\lambda = 445$ mμ und 470 mμ feinere Banden im Absorptionsgebiet befinden.

Die spezifische optische Drehung rechnete ich für einige Wellenlängen bei Lösung 4 und 5 aus, siehe Tabelle 6. Die spezifische optische Drehung ist definiert durch

$$[\alpha] = \frac{100 . \alpha}{l . p . s}.$$

l Länge der Röhre in Dezimetern, $\frac{p}{100} = \frac{\text{Masse der gelösten Substanz}}{\text{Masse der Lösung}}$,
s Dichte der Lösung.

Tabelle 6.
Spezifische optische Drehung von Lösungen Kampferchinon in Toluol bzw. Benzol.

	$[\alpha]$ Lösung 4 $p = 1,1543$ Proz. (Toluol)	$\Delta [\alpha]$ Proz.	$[\alpha]$ Lösung 5 $p = 9,8988$ Proz. (Toluol)	$\Delta [\alpha]$ Proz.	$[\alpha]$ Result. v. A. Wirz[1] $p = 10$ Proz. (Benzol)
$[\alpha]$ C 656,3	— 40,49°	2	— 63,76°	0,2	— 61,03°
$[\alpha]$ D 589,3	— 54,88	1	— 106,69	0,1	— 100,82
$[\alpha]$ E 546,1	— 89,17	1	— 174,90	0,1	— 168,66
$[\alpha]$ 508,0			— 354,79	0,1	
$[\alpha]$ 500,5	— 280,02	0,3			
$[\alpha]$ 493,0	— 186,14	0,5			

Bemerkung: Die Linie $\lambda = 546,1$ mμ ist die grüne Hg-Linie. Ich bezeichne sie, abweichend von dem sonst in der Physik üblichen Gebrauch, mit E im Anschluß an H. Rupe[2]), da in zahlreichen Abhandlungen über Rotationsdispersion diese Linie mit E bezeichnet wird.

Tabelle 6 zeigt, daß die spezifische Drehung abhängig ist sowohl von der Konzentration als auch vom Lösungsmittel.

Dies ist bei Substanzen mit anomaler optischer Drehung auch von vornherein zu erwarten. Denkt man sich für eine Substanz mit anomaler optischer Drehung eine Anzahl Kurven — verschiedener Konzentration entsprechend — gezeichnet (als Ordinaten die Drehung, als Abszissen die Wellenlängen aufgetragen), und schneidet man diese Schar mit einer

[1]) A. Wirz, Diss. Basel 1926.
[2]) H. Rupe, Lieb. Ann. **409**, 332, 1915.

Parallelen zur Ordinatenachse, so erhält man den einzelnen Kurven entsprechend eine Reihe von Werten für die Drehung, die in keiner Beziehung zueinander stehen. Man müßte die Schnitte durch eine Schar orthogonaler Trajektorien führen, um Punkte zu erhalten, die miteinander in einem inneren Zusammenhang stehen.

Aus demselben Grunde habe ich von einer Berechnung der spezifischen magnetischen Drehung abgesehen.

Die Brechung ist in dem Gebiet $\lambda = 660\,m\mu$ bis $430\,m\mu$ völlig normal. Ich habe dies festgestellt durch Messung an 15 Stellen des genannten Bereichs. Tabelle 7 gibt die Werte einiger Brechungsexponenten für Lösung 2.

Tabelle 7.
Brechung einer Lösung Kampferchinon in Toluol (Lösung 2).

λ Å.-E.	n_L Lösung 2: Kampferchinon in Toluol	n_T Toluol	$n_T - n_L$
6563,3	1,491 01	1,491 10	$9 \cdot 10^{-5}$
6548,4	1,491 05		
5893,2	1,495 43	1,495 52	$9 \cdot 10^{-5}$
5442,0	1,499 84		
4861,6	1,506 75	1,507 00	$25 \cdot 10^{-5}$
4325,8	1,516 22	1,516 97	$75 \cdot 10^{-5}$

Die Zahlen zeigen folgendes:

1. Die Dispersion der optischen Drehung ist anomal. Die Anomalie ist offensichtlich durch die Absorption bewirkt. Wir haben einen typischen Fall des Cottonschen Phänomens. Das Extremum der negativen optischen Drehung ist abhängig von der Konzentration nach Größe und Lage (siehe Fig. 1). Das Extremum verschiebt sich mit zunehmender Konzentration nach Rot und zwar nach derjenigen Wellenlänge, bei der die Absorption beginnt: $\lambda = 515\,m\mu$.

2. Die Dispersion der magnetischen Drehung ist anomal im Absorptionsgebiet wie bei den von G. J. Elias (l. c.) und Fr. Drepper[1]) untersuchten Fällen. Hingegen verschieben sich hier die Umkehrpunkte in den Kurven der magnetischen Drehung mit zunehmender Konzentration nach Rot, und zwar ist diese Verschiebung derart, daß die Umkehrpunkte der optischen und der magnetischen Anomalie an der gleichen Stelle im Spektrum liegen (beim Beginn des Absorptionsstreifens). Siehe Fig. 1 und 2.

[1]) Fr. Drepper, Diss. Münster 1907.

Es liegen die Umkehrpunkte an folgenden Stellen:

Lösung Nr.	Optische Drehung	Magnetische Drehung
1	$\lambda = 492—493\ m\mu$	$\lambda = 492—493\ m\mu$
2	495—496	495—496
3	499—500	499—500
4	499—500	500—502
5	505—510	505—515

Aus den Kurven von G. J. Elias (l. c.) kann ich die gleiche Beobachtung über die Verschiebung der Umkehrpunkte nicht ersehen. Ich erkläre mir diese Erscheinung daraus, daß bei den Lösungen der Salze der seltenen Erden die Absorptionsbanden sehr schmal sind und daher die Wirkung der Absorption, von der Konzentration unabhängig, sich sofort mit Eintritt in die Bande bei derselben Wellenlänge bemerkbar macht. In dem hier untersuchten Falle dagegen ist die Bande ziemlich breit und die Absorption steigt allmählich an. Fig. 2 läßt deutlich erkennen, daß da, wo die Absorption flach verläuft, die Umkehr der magnetischen Drehung langsam vor sich geht; wo die Absorption steil geht, ist auch die Umkehr der magnetischen Drehung eine rasche. Auch sonst habe ich eine ähnliche Beobachtung über die Verschiebung der Extremwerte bei der magnetischen Drehung in der Literatur nicht finden können.

3. Die Wirkung der magnetischen Drehung der Kampferchinonmoleküle — es ist dies besonders auffallend bei den schwachen Konzentrationen, Lösung 1 bis 3, s. Fig. 2 — kommt vorwiegend im Absorptionsgebiet zur Geltung. Dies zeigt, daß der Vorgang der Absorption von Energie und der Vorgang der magnetischen Drehung in engem Zusammenhang stehen. Dann, wenn die Elektronen der Kampferchinonmoleküle ihre Bahnen infolge von genügender Aufnahme von Energie verlassen, beteiligen sie sich besonders wirksam an der magnetischen Drehung. Wir haben einen Fall von Resonanz.

Dies wird durch folgende Überlegung noch deutlicher.

Ich betrachte die Lösung 4; $p = 1{,}1543$ Proz. Kampferchinon hat die Konstitution $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{|}{}_{CO}$; Molekulargewicht: $a_1 = 166{,}11$; Toluol: C_7H_8; Molekulargewicht: $a_2 = 92{,}064$. In der Lösung befinden sich N_1 Moleküle Kampferchinon, N_2 Moleküle Toluol.

Dann ist $\frac{p}{100} = \frac{N_1 . a_1}{N_1 . a_1 + N_2 . a_2} = \frac{1{,}15}{100}$; hieraus

$$\frac{N_1}{N_2} = 0{,}00633 \cong \frac{6}{1000}.$$

Auf 1000 Moleküle Toluol entfallen 6 Moleküle Kampferchinon. Es ist nicht zu verwundern, wenn sich die Wirkung der magnetischen Drehung der Kampferchinonmoleküle an sich wenig bemerklich macht. Um so mehr wird durch diese Betrachtung die erhebliche Wirkung der 6 Moleküle Kampferchinon gegenüber den 1000 Molekülen Toluol im Absorptionsgebiet ins Licht gerückt.

4. Die Frage ist viel untersucht worden, ob zwischen optischer und magnetischer Drehung ein Parallelismus besteht. Im allgemeinen konnte

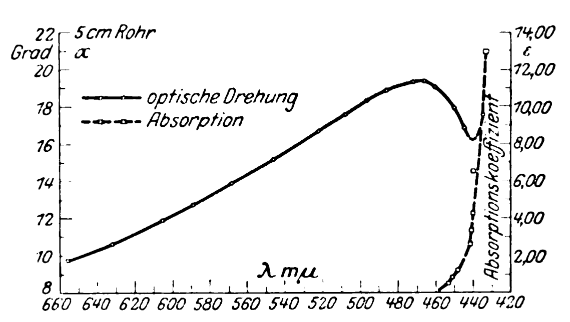


Fig. 3. Optische Drehung. Diphenylmethylenkampfer in Benzol.

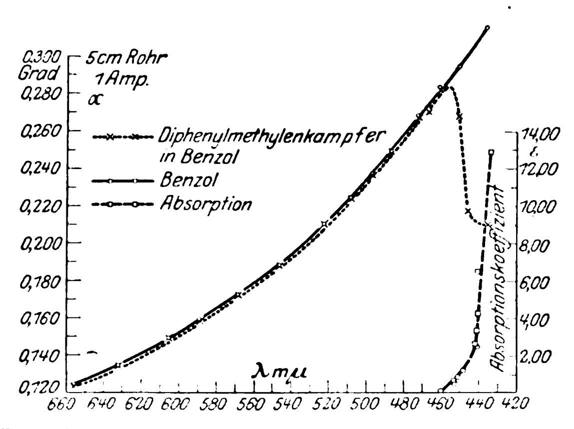


Fig. 4. Magnetische Drehung. Diphenylmethylenkampfer in Benzol.

ein solcher nicht gefunden werden. Daß jedoch ein Zusammenhang zwischen beiden besteht, zeigen gerade solche Fälle, bei denen an derselben Stelle die Anomalie der optischen und der magnetischen Drehung liegt. Der Zusammenhang liegt hier in der Absorption begründet. Für die Anomalien, die beide durch die Absorption nach Cotton bedingt sind, besteht der Parallelismus.

§ 4. Diphenylmethylenkampfer in Benzol. Wir haben hier ein weiteres eindeutiges Beispiel für das Cottonsche Phänomen.

In dem Gebiet $\lambda = 656{,}3$ mμ — 486,1 mμ war die optische Rotationsdispersion für einige Punkte gemessen von H. Rupe (l. c.).

Ich untersuchte die optische und magnetische Drehung einer Lösung von 10,172 g Diphenylmethylenkampfer in 100 cm³ Lösung an zahlreichen Stellen des Spektrums. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 und Fig. 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 8 (vgl. Fig. 3 und 4).

Diphenylmethylenkampfer, $\left[C_8H_{14} \left\langle \begin{matrix} C=C< \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \\ | \\ CO \end{matrix} \right. \right]$, in Benzol.

α: Optische Drehung: anomal; positiv; Extremwerte im Violett. Magnetische Drehung: a) Lösung (*M*): positiv; anomal; Umkehrpunkt im Violett. b) Lösungsmittel: positiv; normal. c) Diphenylmethylenkampfer: negativ.

λ	α Optische Drehung 5 cm	Δα Proz.	[α] Spezifische optische Drehung	Δ[α] Proz.	[α] nach Rupe	*M* Magnetische Drehung 5 cm; 1 Amp.	Δ*M* Proz
656,3 C	$9{,}75_2{}^0$	0,13	191,75⁰	0,13	189,64⁰	$0{,}123_5{}^0$	0,4
632,5	$10{,}68_7$		210,13			$0{,}134_6$	0,5
605,5	$11{,}87_9$		233,57			$0{,}148_9$	0,5
589,3 D	$12{,}72_6$	0,04	250,22	0,04	242,99	$0{,}158_1$	0,2
568,5	$13{,}85_6$		272,44			$0{,}172_5$	0,3
546,3 E	$15{,}11_6$	0,05	$297{,}21_5$	0,05	289,53	$1{,}188_3$	0,6
522,3	$16{,}62_6$		326,91			$0{,}210_5$	0,5
508,0	$17{,}52_7$		344,62			$0{,}223_7$	0,2
496,5	$18{,}29_0$		359,62			$0{,}236_4$	0,2
486,1 F	$18{,}82_4$	0,05	370,12	0,05	359,74	$0{,}249_2$	0,4
472,0	$19{,}29_0$		379,29			$0{,}267_3$	0,3
466,2	$19{,}31_7$	0,02	379,82	0,02		$0{,}270_2$	0,3
460,3	$19{,}05_5$		374,66			$0{,}281_5$	0,2
450,0	$17{,}87_0$		$351{,}36_5$			$0{,}268_2$	0,8
445,2	$16{,}82_6$	0,1	330,84	0,1		$0{,}217_4$	0,5
435,0	$17{,}51_4$	0,2	344,37	0,2		$0{,}210_2$	0,1
p	11,3127 Proz.				10 Proz.	11,3127 Proz.	

Der Vergleich der Werte von H. Rupe mit meinen Werten zeigt die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration.

	H. Rupe	meine Messung
$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	1,86	1,93 (Fehler 0,05 Proz.)
λ_a	687,8 mμ	671,8 mμ (± 2,01 mμ)



Zusatz: λ_a ist die charakteristische Wellenlänge. Diese ist definiert durch

$$\lambda_a = \frac{1}{\nu_a}$$

$$\nu_a^2 = \nu_E^2 + \frac{[\alpha]_F - [\alpha]_C - [\alpha]_E}{[\alpha]_C - [\alpha]_D} (\nu_C^2 - \nu_D^2)\text{ [1]}.$$

Die Kurve der optischen Drehung (Fig. 3) zeigt bis gegen das violette Ende, bei dem sie abbiegt, wenig Krümmung. Dies fällt noch mehr ins Auge, wenn man als Ordinaten $\log [\alpha]$ aufträgt. Diese Beobachtung ist in völliger Übereinstimmung mit den Messungen von H. Rupe. Die Anomalie macht sich hierdurch bereits bemerkbar, so daß H. Rupe (l. c. S. 349) den Ausdruck „relative Anomalie" hierauf angewandt hat. Verfolgt man den Verlauf nach kleineren λ, so stellen sich, wie aus meinen Messungen hervorgeht, optische und magnetische Rotationsdispersion als völlig anomal heraus. Fig. 3 und 4 zeigen den Zusammenhang der Anomalie mit der Absorption: wir haben einen klaren Fall des Cottonschen Phänomens. An der Stelle, wo die Absorption einsetzt, $\lambda = 460$ mμ, beginnt die Anomalie der optischen und der magnetischen Drehung.

§ 5. Phenylmethylenkampfer und Diphenylkampfermethan in Benzol. Um ein Bild zu gewinnen über den Unterschied im Verhalten eines anomalen Körpers gegenüber normalen Gliedern der Reihe der Oxymethylenkampferderivate, untersuchte ich noch folgende in den gemessenen Gebieten als normal erkannte Derivate:

1. eine Benzollösung des Phenylmethylenkampfers,
2. eine Benzollösung des Diphenylkampfermethan.

I. Phenylmethylenkampfer in Benzol. Eine Lösung von 5,025 g dieses Körpers in 50 cm³ Lösung ergab folgende Zahlen (siehe Tabelle 9 und Fig. 5).

Die Absorption setzt bei $\lambda = 414$ mμ ein. Vergleicht man die Fig. 3 und 5, so sieht man, daß die Absorptionskurven für Diphenylmethylenkampfer und Phenylmethylenkampfer parallel gehen, wie auch L. Silberstrom[2]) bemerkt hat. L. Silberstrom schließt aus diesem parallelen Verlauf der Absorptionskurven, daß die Absorption an der relativen Anomalie des Diphenylmethylenkampfers nicht schuld sein könne. Aber im Falle des Phenylmethylenkampfers setzt die Absorption

[1]) A. Hagenbach, ZS. f. phys. Chem. 89, 582, 1915.
[2]) L. Silberstrom, Diss. Basel 1916.

Tabelle 9.

Phenylmethyienkampfer, $\left[C_8H_{14}\begin{smallmatrix} C{=}CH\,.\,C_6H_5 \\ | \\ CO \end{smallmatrix}\right]$, in Benzol.

α: Optische Drehung: normal zwischen 656 und 460 mμ; positiv. Magnetische Drehung: a) Lösung (M): positiv; normal zwischen 656 und 460 mμ. b) Lösungsmittel: positiv; normal. c) Phenylmethylenkampfer: negativ.

λ	α Optische Drehung 5 cm	$\Delta\alpha$ Proz.	$[\alpha]$ Spezifische optische Drehung	$\Delta[\alpha]$ Proz.	$[\alpha]$ Nach Rupe	M Magnetische Drehung 5 cm, 1 Amp.	ΔM Proz.
656,3 C	$16{,}50_1{}^0$	0,06	328,40°	0,06	322,48°	$0{,}122_3{}^0$	0,2
589,3 D	$22{,}15_7$	0,03	440,97	0,03	426,55	$0{,}156_7$	0,2
546,3 E	$27{,}34_0$	0,03	544,12	0,03	530,40	$0{,}186_8$	0,6
508,0	$33{,}56_8$					$0{,}221_1$	0,3
486,1 F	$38{,}36_8$	0,03	763,60	0,03	741,87	$0{,}246_2$	0,1
460,3	$44{,}83_0$					$0{,}279_0$	0,1
p	11,198 Proz.				10 Proz.	11,198 Proz.	

erst bei 414 mμ ein, beim Diphenylmethylenkampfer schon bei 460 mμ. Bei diesem liegt der Schwerpunkt der Absorption etwa bei 440 mμ; Beginn der Anomalie der Drehung bei 470 mμ; also Reichweite der

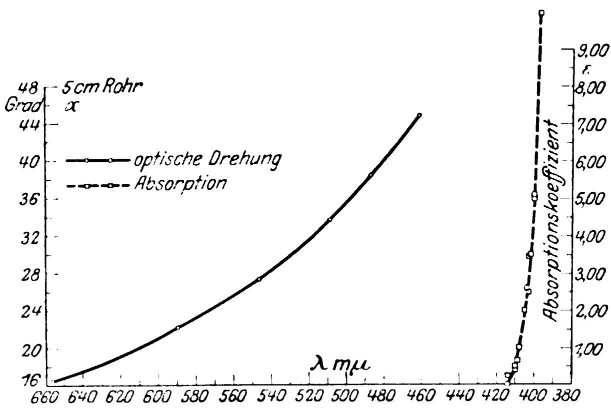


Fig. 5. Optische Drehung. Phenylmethylenkampfer in Benzol.

Absorption 30 mμ. Beim Phenylmethylenkampfer liegt der Schwerpunkt der Absorption etwa bei 400 mμ; nimmt man in beiden Fällen gleiche Reichweite der Absorption an, so steht zu erwarten, daß die Anomalie der Drehung bei 430 mμ einsetzt. Hier ist okulare Beobachtung nicht mehr möglich; es wäre aber von Interesse, den Sachverhalt auf photographischem Wege zu prüfen. Erst wenn die Drehung in diesem Gebiet

als nicht anomal erkannt würde, wäre ein Argument gegen die Allgemeingültigkeit des Cottonschen Phänomens beigebracht.

II. Diphenylkampfermethan in Benzol. Untersucht wurde eine Lösung von 5,0751 g Diphenylkampfermethan in 50 cm³ Lösung. Die optische und die magnetische Drehung sind in den gemessenen Gebieten völlig regelmäßig.

Tabelle 10.

Diphenylkampfermethan, $\left[C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH-C\left\langle\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right.\\CO\end{matrix}\right.\right]$, in Benzol.

α: Optische Drehung: normal zwischen 656 und 435 mμ; positiv. Magnetische Drehung: a) Lösung (M): positiv; normal zwischen 656 und 435 mμ. b) Lösungsmittel: positiv; normal. c) Diphenylkampfermethan: negativ.

λ	α	$\varDelta\alpha$ Proz.	$[\alpha]$	$\varDelta[\alpha]$ Proz.	$[\alpha]$ Nach Silberstrom	M	$\varDelta M$ Proz.
656,3 C	$0,80_4{}^0$	1,1	$15,84_2{}^0$	1,1	15,03⁰	$0,123_0{}^0$	0,8
632,5	$0,92_8$					$0,133_9$	0,8
605,5	$1,05_4$					$0,147_3$	0,6
589,3 D	$1,14_9$	0,5	$22,64_0$	0,5	19,87	$0,157_5$	0,5
568,5	$1,28_9$					$0,170_8$	0,4
546,3 E	$1,41_6$	0,7	$27,90_1$	0,7	24,01	$0,186_9$	0,4
522,3	$1,57_4$					$0,207_8$	0,6
508,0	$1,70_0$					$0,221_2$	0,3
496,5	$1,75_6$					$0,234_4$	0,1
486,1 F	$1,85_5$	0,5	$36,55_1$	0,5	33,95	$0,246_5$	0,0
472,0	$2,00_6$					$0,265_4$	0,2
460,3	$2,13_5$					$0,281_2$	0,3
450,0	$2,30_6$					$0,294_6$	0,5
435,0	$2,57_5$					$0,312_3$	0,6
p	11,319 Proz.				10 Proz.	11,319 Proz.	

Tabelle 11. Magnetische Drehung:
1. Benzol, 2. Diphenylkampfermethan in Benzol.

λ	$\varDelta M_1$ Proz.	M_1 Benzol 5 cm. 1 Amp.	M_2 Lösung 5 cm. 1 Amp.	$\varDelta M_2$ Proz.	λ	$\varDelta M$ Proz.	M_1 Benzol 5 cm. 1 Amp.	M_2 Lösung 5 cm. 1 Amp.	$\varDelta M_2$ Proz.
656,3 C	0,2	$0,124_7{}^0$	$0,123_0{}^0$	0,8	508,0	1,0	$0,224_2{}^0$	$0,221_2{}^0$	0,3
632,5	0,1	$0,134_7$	$0,133_9$	0,8	496,5	0,4	$0,237_6$	$0,234_4$	0,1
605,5	0,2	$0,148_3$	$0,147_3$	0,6	486,1 F	0,5	$0,249_7$	$0,246_5$	0,0
589,3 D	0,2	$0,159_3$	$0,157_5$	0,5	472,0	0,1	$0,268_1$	$0,265_4$	0,2
568,3	0,2	$0,172_7$	$0,170_8$	0,4	460,3	0,0	$0,283_8$	$0,281_2$	0,3
546,3 E	0,0	$0,188_0$	$0,186_9$	0,4	450,0	1,0	$0,294_8$	$0,294_6$	0,5
522,3	0,1	$0,210_3$	$0,207_8$	0,6	435,0	0,7	$0,315_0$	$0,312_2$	0,6

Tabelle 12. Magnetische Drehung einiger Lösungen von Derivaten des Oxymethylenkampfers in Benzol; 5-cm-Rohr, 1 Amp.

λ	Diphenylmethylenkampfer	Phenylmethylenkampfer	Diphenylkampfermethan	Benzol
636,3 *C*	$0{,}123_5{}^0$	$0{,}122_3{}^0$	$0{,}123_0{}^0$	$0{,}124_7{}^0$
589,3 *D*	$0{,}158_1$	$0{,}156_7$	$0{,}157_5$	$0{,}159_3$
546,3 *E*	$0{,}188_3$	$0{,}186_8$	$0{,}186_9$	$0{,}188_0$
508,0	$0{,}223_7$	$0{,}221_1$	$0{,}221_2$	$0{,}224_2$
486,1 *F*	$0{,}249_2$	$0{,}246_2$	$0{,}246_5$	$0{,}249_7$
460,3	$0{,}281_5$	$0{,}279_0$	$0{,}281_2$	$0{,}283_8$
Konstitution:	$C_8H_{14}\langle$ C=C$\langle$(C_6H_5)(C_6H_5), CO $\rangle$	$CH_{14}\langle$ C=CH . C_6H_5, CO $\rangle$	$C_8H_{14}\langle$ CH—C$\langle$(C_6H_5)(C_6H_5), CO $\rangle$	
p	11,3127 Proz.	11,198 Proz.	11,319 Proz.	

§ 6. Es wurde an dem Beispiel einer wässerigen Lösung von Kupfertartrat und Ätzkali die Frage untersucht: Ist es möglich, die magnetische Rotationsdispersion der gelösten Substanz quantitativ zu bestimmen?

Die optische Drehung war von A. Cotton[1]) gemessen worden; sie ist anomal und wurde von mir qualitativ übereinstimmend mit den Messungen von Cotton gefunden.

Für die Bestimmung der magnetischen Drehung der gelösten Substanz sind zwei Wege möglich:

1. Man benutzt (unter Annahme additiver Eigenschaft für die magnetische Drehung) folgende Beziehung[2]):

$$R(m_s + m_w) = R_s m_s + R_w m_w \tag{1}$$

R_s Verdetsche Konstante der gelösten Substanz, R Verdetsche Konstante der Lösung, R_w Verdetsche Konstante des Wassers, m_s Masse der gelösten Substanz in 1 cm³ Lösung, m_w Masse Wasser in 1 cm³ Lösung, m Masse Lösung in 1 cm³ Lösung.

In der Beziehung (1) sind alle Größen meßbar außer R_s. R_s kann also berechnet werden. Es läßt sich für das Beispiel der wässerigen Lösung von Kupfertartrat und Ätzkali an Hand einer Fehlerberechnung zeigen, daß die Berechnung von R_s in der angegebenen Weise nur dann einen Sinn hat, wenn die Konzentration mindestens 20 Proz. beträgt. Eine Lösung mit solcher Konzentration kommt aber wegen zu starker Absorption für die Untersuchung nicht in Frage.

In dem vorliegenden Beispiel ist R_s in dem von mir gemessenen Gebiet (623,5 mμ bis 440 mμ) von derselben Größenordnung wie R_w. Ist

[1]) A. Cotton, Ann. chim. phys. (7) 8, 347, 1896.

[2]) L. Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus 4, 405, 1920.

jedoch R_s wesentlich größer als R_w (z. B. in einem Absorptionsgebiet), so wird der relative Fehler in R_s entsprechend kleiner und es kann dann wohl möglich sein, R_s auf diese Weise zu bestimmen.

2. Betrachtet man bei schwacher Konzentration — um diesen Fall wird es sich bei Untersuchung von Lösungen gefärbter Salze stets handeln — die Differenz der Verdetschen Konstanten der Lösung und des Lösungsmittels als ein Maß für die magnetische Drehung der gelösten Substanz, so kann für den vorliegenden Fall gezeigt werden, daß die auf diese Weise erhaltenen Größen von derselben Größenordnung sind wie die dabei eintretenden Fehlergrößen. Ich möchte an einem Beispiel zeigen, wie die Berechnung geführt wurde.

λ mμ	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.	γ
514,0	$2,37_1{}^0$	0,4	$0,101_1{}^0$	0,5	$0,0101_0{}^0$

$M-\gamma$	R	R_w	$R-R_w$	$\Delta(R-R_w)$
$0,0910_0{}^0$	$0,0179_5'$	$0,0175_9'$	0,00036′	$2 \cdot 10^{-4}{}'$

Wässerige Lösung: 0,5 g Kupfertartrat und 0,5 g Ätzkali in 100 cm³ Lösung.

α optische Drehung der Lösung, 5-cm-Rohr; $\Delta\alpha$ wahrscheinlicher Fehler in α; M magnetische Drehung der Lösung, 5-cm-Rohr, 1 Ampere; γ magnetische Drehung der Verschlußplatten, 1 Ampere; R Verdetsche Konstante der Lösung; R_w Verdetsche Konstante des Wassers nach J. W. Rodger und W. Watson[1]) und H. L. Siertsema[2]); $\Delta(R-R_w)$ Fehler in $(R-R_w)$.

Es folgt, daß bei Lösungen gefärbter Salze es im allgemeinen zwar möglich ist, qualitativ den Sinn der magnetischen Drehung der gelösten Substanz festzustellen; dagegen wird es nicht gelingen, die magnetische Rotationsdispersion der gelösten Substanz quantitativ zu ermitteln.

§ 7. Die Brechung der wässerigen Lösung von Kupfertartrat und Ätzkali (0,5 g Kupfertartrat, 0,5 g Ätzkali in 100 cm³ Lösung) ergab sich als völlig normal in dem Gebiet 590 bis 435 mμ.

$$n_C = 1,33251, \quad n_D = 1,33428, \quad n_F = 1,33845_5.$$

Die Absorption im Rot ist schwach gegenüber der Absorption im Violett und Ultraviolett, die mit $\lambda = 410$ mμ beginnt und von $\lambda = 380$ mμ

[1]) J. W. Rodger und W. Watson, ZS. f. phys. Chem. 19, 357, 1896.
[2]) H. L. Siertsema, Arch. néerland. (2) 6, 830, 1901.

an steil in die Höhe geht. Der Zusammenhang zwischen der Anomalie der optischen Drehung und der Absorption ist nicht klar. Der Sinn der magnetischen Drehung der gelösten Substanz ist derselbe wie bei der Drehung in Wasser.

§ 8. Alkoholische Lösungen von Salzen des Oxymethylenkampfers. 1. Kupfersalz des Oxymethylenkampfers. Untersucht wurden zwei Lösungen in 96 proz. Äthylalkohol.

Lösung 1: 1 g Kupfersalz in 50 cm³ Lösung; Lösung 2: 0,5 g Kupfersalz in 50 cm³ Lösung.

Die Lösungen sind grün gefärbt. Die Resultate sind ersichtlich aus der Tabelle 13.

Tabelle 13.

Kupfersalz des Oxymethylenkampfers, $[(C_{11}H_{15}O_2)_2Cu + 2C_{11}H_{16}O_2]$, in Äthylalkohol.

α: Optische Drehung: anomal, positiv; Extremwert bei $\lambda = 527$ mμ. Magnetische Drehung: a) Lösung (M): positiv; normal zwischen 589 und 493 mμ. b) Lösungsmittel: positiv; normal. c) Kupfersalz: geht von positiven Werten durch Null zu negativen Werten.

Lösung 1: 1,000 g Kupfersalz in 50 cm³ Lösung.

λ	α	$\Delta\alpha$ Proz.	$[\alpha]$	$\Delta[\alpha]$ Proz.	M	ΔM Proz.
562,0	$1,22_4{}^0$	0,8	$122,34^0$	0,8	$0,0749_5{}^0$	0,3
549,5	$1,36_1$				$0,0771_0$	0,2
538,0	$1,42_8$				$0,0806_5$	0,5
527,0	$1,49_5$	0,5	149,43	0,5	$0,0834_0$	1,9
518,0	$1,39_2$				$0,0874_5$	0,2
508,0	$1,31_5$	1,1	131,43	1,1	$0,0897_0$	0,3
500,5	$1,31_6$				$0,0926_1$	2,8

Lösung 2: 0,500 g Kupfersalz in 50 cm³ Lösung.

λ	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.	λ	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.
589,5	$0,45_5{}^0$		$0,0671_5{}^0$	0,6	527,0	$0,81_8{}^0$	0,7	$0,0838_5{}^0$	0,6
575,0	$0,58_1$		$0,0701_5$	0,7	518,0	$0,76_9$		$0,0867_5$	1
562,0	$0,64_8$	1,4	$0,0719_5$	0,9	508,0	$0,73_8$		$0,0896_0$	0,6
549,5	$0,71_0$		$0,0759_2$	2	500,5	$0,69_8$		$0,0937_1$	1
538,0	$0,79_1$		$0,0791_1$	0,9	493,0	$0,70_2$	1,3	$0,0953_5$	0,2

1. Die optische Drehung ist anomal; Maximum der Drehung bei 527 mμ.

2. Die magnetische Drehung der Lösungen zeigt einen normalen Verlauf. Die entsprechenden Kurven überkreuzen sich jedoch mit der Kurve für die magnetische Drehung des Äthylalkohols derart, daß die



Kurven der Lösungen vom Rot her oberhalb der Kurve des Lösungsmittels liegen, dem Violett zu unterhalb. Betrachtet man die Differenz zwischen der Drehung der Lösung und des Lösungsmittels als ein Maß für die Drehung der gelösten Substanz, so bedeutet dies, daß die magnetische Drehung des Kupfersalzes von positiven zu negativen Werten übergeht.

3. Einen Zusammenhang zwischen Anomalie der optischen Drehung und der Absorption aufzuzeigen, erwies sich als nicht möglich.

II. Ferrisalz des Oxymethylenkampfers. Untersucht wurde eine Lösung von 0,1 g Ferrisalz in 500 cm³ Lösung; die Lösung ist rot gefärbt. Die Färbung ist so intensiv, daß nur Lösungen mit sehr schwacher Konzentration für die Untersuchung in Frage kommen.

Tabelle 14.

Ferrisalz des Oxymethylenkampfers, $[(C_{10}H_{14}O)=CH-O]_3-Fe$, in Äthylalkohol.

α: Optische Drehung: anomal; negativ; Extremwert bei $\lambda = 515$ mμ.
Magnetische Lösung: a) Lösung (M): positiv; flaches Maximum zwischen 590 und 540 mμ. b) Lösungsmittel: positiv; normal. c) Ferrisalz: positiv; flaches Maximum zwischen 590 und 540 mμ.

0,020 g Ferrisalz in 100 cm³ Lösung.

λ	α Optisch. 5 cm	$\Delta\alpha$ Proz.	M Magnetisch. 5 cm, 1 Amp.	ΔM Proz.	λ	α Optisch. 5 cm	$\Delta\alpha$ Proz.	M Magnetisch. 5 cm, 1 Amp.	ΔM Proz.
654,8	$-0,05_4{}^0$	14,8	$0,0521_0{}^0$	0,4	538,0	$-0,11_4{}^0$	11,4	$0,0794_2{}^0$	0,3
623,0	$-0,01_7$	17,0	$0,0580_5$	1,4	522,0	$-0,14_8$	16,2	$0,0856_1$	0,2
597,0	$-0,06_1$	16,4	$0,0634_0$	0,3	508,0	$-0,15_3$	5,2	$0,0909_5$	1
575,0	$-0,05_2$	13,5	$0,0707_1$	0,2	496,5	$-0,10_0$	26,0	$0,0966_5$	0,1
555,0	$-0,09_2$	19,6	$0,0767_3$	0,4	485,0	$-0,02_5$	112	$0,100_1$	1

Die Resultate sind zusammengestellt in Tabelle 14.

1. Die optische Drehung ist anomal.

2. Die magnetische Drehung der Lösung ist positiv. Die Werte für die magnetische Drehung der Lösung steigen mit abnehmender Wellenlänge fortlaufend an. Doch zeigt eine genauere Betrachtung der Kurve, daß zwischen $\lambda = 590$ und 540 mμ ein flaches Maximum innerhalb der Kurve der Lösung liegt. Dies bedeutet, daß die positive magnetische Drehung des Ferrisalzes in dem genannten Gebiet ebenfalls ein flaches Maximum besitzt. Es ist jedoch auch hier zu bemerken, daß die Feststellungen über die magnetische Drehung der gelösten Substanz insofern nur beschränkten Wert haben, als die Werte dieser Drehungen von der Größenordnung der Fehler sind.



3. Die Absorption im Ultraviolett ist bei $\lambda = 265\,\mathrm{m}\mu$ selektiv.

Th. M. Lowry[1]) hat eine Reihe von optischen Anomalien mit Hilfe der Drudeschen Gleichung zunächst rein formell dargestellt in der Form

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{B}{\lambda^2 - \lambda_2^2},$$

wobei stets $100\,\mathrm{m}\mu < \frac{\lambda_1}{\lambda_2} < 400\,\mathrm{m}\mu$ war.

Dies legt den Gedanken nahe, daß eine selektive Absorption im Ultraviolett mit der Anomalie ursächlich zusammenhängen könne. Solange es jedoch nicht möglich ist, an Messungen diesen Zusammenhang wirklich aufzuzeigen, ist dieser Schluß nicht zwingend. So ist auch in unserem Falle der Zusammenhang zwischen Drehung und Absorption nicht klar.

III. Brechung der Lösungen der Salze des Oxymethylenkampfers. Untersucht wurde die Brechung folgender Lösungen:

1. 0,1 g Ferrisalz in $500\,\mathrm{cm}^3$ Lösung. Die Brechung ist in dem Gebiet 660 bis $450\,\mathrm{m}\mu$ normal.

$$n_C = 1{,}36187, \qquad n_D = 1{,}36361, \qquad n_F = 1{,}36812.$$

2. 1 g Kupfersalz in $100\,\mathrm{cm}^3$ Lösung. Die Brechung ist in dem Gebiet 660 bis $470\,\mathrm{m}\mu$ normal.

$$n_C = 1{,}36369, \qquad n_D = 1{,}36542, \qquad n_F = 1{,}37020.$$

§ 9. Prüfung der Proportionalität zwischen magnetischer Drehung und der Größe $\lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda}$ an Toluol. Anläßlich der Untersuchungen des § 3 habe ich die magnetische Drehung für Toluol an 24 Stellen des Spektrums zwischen $633\,\mathrm{m}\mu$ und $431\,m\mu$ sorgfältig gemessen und diese Messungen daraufhin geprüft, ob zwischen der magnetischen Drehung und der Größe $\lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda}$ Proportionalität besteht, wie H. Becquerel[2]) angegeben hat.

Toluol eignet sich für diese Untersuchung sehr gut, da es ein homogener Körper ist, sowie kräftige magnetische Drehung und Dispersion der Brechung besitzt. Toluol ist, soweit ich sehe, in dieser Beziehung noch nicht untersucht worden. Zudem wurden in der Regel nur wenige Stellen des Spektrums zur Prüfung herangezogen.

---

[1]) Th. M. Lowry, Trans. Faraday Soc. **1**, 57, 1914.

[2]) H. Becquerel, C. R. **125**, 679, 1897.

H. Becquerel hat die Gleichung angegeben und begründet:

$$\frac{w}{2\pi e} = \frac{1}{v_0 \vartheta} \cdot \lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda};$$

es bedeuten w/e die Verdetsche Konstante, v_0 die Lichtgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge, n den Brechungsexponent; ϑ ist die Periode der Wirbelbewegung, die man sich in einem homogenen Magnetfeld entstanden denken kann; die Achse des Wirbels ist in Richtung des Feldes.

Ich entnehme aus den Tabellen von Landolt und Börnstein vier Werte der Brechungsexponenten von Toluol:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 656{,}33, & n_1 &= 1{,}49110, \\ \lambda_2 &= 589{,}32, & n_2 &= 1{,}49552, \\ \lambda_3 &= 432{,}58, & n_3 &= 1{,}51697, \\ \lambda_4 &= 486{,}16, & n_4 &= 1{,}50700. \end{aligned}$$

Ich stelle n dar als $f(\lambda)$:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}. \tag{1}$$

Mit Hilfe von n_1, n_2, n_3, λ_1, λ_2, λ_3 erhält man:

$$\begin{aligned} A &= 1.47418, \\ B &= 6749{,}83, \\ C &= 2{,}375614 \,.\, 10^8. \end{aligned}$$

Dabei sind die Werte von λ in mμ auszudrücken. Berechnet man mit (1) aus λ_4 die Größe n_4, so erhält man

$$\begin{aligned} n_{4\,\text{berechnet}} &= 1{,}50699_2, \\ n_{4\,\text{Landolt u. Börnstein}} &= 1{,}50700. \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung ist also genügend. Ich bilde nun $\lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda}$ und setze in diesem Ausdruck die verschiedenen Werte von λ ein. Um einen Vergleich zu ermöglichen, habe ich diese Werte $\lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda}$ mit einer Konstanten R derart multipliziert, daß für $\lambda = 632{,}5$ mμ der Wert des berechneten $R \cdot \lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda}$ gleich dem gemessenen Wert der magnetischen Drehung M wird. Dabei habe ich als M nicht die Verdetschen Konstanten angegeben, sondern direkt die gemessenen Werte im 5-cm-Rohr für 1 Ampere Stromstärke in der Spule (nach Abzug der Drehung der Verschlußplatten). Wollte man die Verdetschen Konstanten selbst haben, so wären diese Größen noch mit 5 . 60,77 zu dividieren.

Tabelle 15 (vgl. Fig. 2).

Toluol. Magnetische Drehung.

$\lambda_{m\mu}$	$-R\cdot\lambda\cdot\frac{dn}{d\lambda}$ berechnet	M 5 cm, 1 Amp. gemessen	Meßfehler in M Proz.	Abweichung $\left\|R\cdot\lambda\cdot\frac{dn}{d\lambda}\right\|-M$ Proz.
632,5	$0{,}116_6$	$0{,}116_6$	0,8	0,0
615,0	$0{,}124_5$	$0{,}124_8$	1,9	0,3
597,0	$0{,}133_3$	$0{,}132_8$	1,4	0,3
582,0	$0{,}141_4$	$0{,}140_4$	0,7	0,7
568,5	$0{,}149_5$	$0{,}148_5$	0,3	0,6
555,5	$0{,}157_9$	$0{,}157_1$	0,6	0,5
543,5	$0{,}166_3$	$0{,}164_7$	0,9	1
532,5	$0{,}174_6$	$0{,}173_8$	1,7	0,5
522,3	$0{,}182_9$	$0{,}181_3$	0,5	0,9
512,5	$0{,}191_5$	$0{,}187_8$	0,5	1,9
504,2	$0{,}199_2$	$0{,}196_4$	1,4	1,4
496,5	$0{,}206_9$	$0{,}203_5$	0,7	1,7
489,0	$0{,}214_7$	$0{,}209_6$	0,5	2,4
485,0	$0{,}219_1$	$0{,}216_4$	1,8	1,2
478,0	$0{,}227_1$	$0{,}223_5$	1,1	1,6
472,0	$0{,}234_3$	$0{,}231_6$	0,8	1,2
466,0	$0{,}241_9$	$0{,}239_2$	1,6	1,1
460,0	$0{,}249_8$	$0{,}247_3$	1,3	1,0
455,0	$0{,}256_8$	$0{,}254_0$	0,4	1,1
450,0	$0{,}264_0$	$0{,}262_6$	0,9	0,5
445,0	$0{,}271_5$	$0{,}266_2$	0,5	1,7
440,0	$0{,}279_4$	$0{,}273_3$	0,0	2,2
435,0	$0{,}287_6$	$0{,}277_9$	1	3,3
431,0	$0{,}294_4$	$0{,}281_1$	0.2	4,7

Wie Tabelle 15 zeigt, ist die Übereinstimmung in dem Bereich von 630 bis 450 mμ gut, die Abweichung im wesentlichen innerhalb der Fehlergrenze. Erst von $\lambda = 450\, m\mu$ ab übersteigen die Abweichungen die Fehlergrenze.

Die Arbeit wurde ausgeführt in dem Physikalischen Institut der Universität Basel. Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach, für die Anregung, das Interesse und die Unterstützung bei dieser Arbeit. Außerdem danke ich den Assistenten des Instituts, den Herren Dr. K. Baumann, Dr. A. Krethlow und Dr. M. Wehrli, die mir jederzeit auf das bereitwilligste ihren Rat zur Verfügung gestellt haben.

Basel, August 1926.

Messungen in der *K*-Serie der Röntgenspektra.

Von **Arvid Leide** in Lund.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1926.)

Die Arbeit ist größtenteils eine Zusammenfassung der Dissertation des Verfassers. Einige durch Korrekturen- oder Rechenfehler entstellte Zilfern sind korrigiert. Die Messungen umfassen für die Linien α_1 und α_2 mit einigen Ausnahmen die Elemente 29 Cu bis 74 W, für die Linien β_1 und β_2 29 Cu bis 53 J. Die β_3-Linie ist an den Elementen Mo, Pd, Ag, Cd und Sn gemessen und außerdem ist an Mo und Pd eine neue Linie β_4 beobachtet. Die Grenzfrequenzen der *K*-Serie sind für die Elemente 29 Cu bis 60 Nd mit einigen Ausnahmen und außerdem für 67 Ho gemessen. Auf Grund dieser Messungen ist eine Prüfung des Niveauschemas vorgenommen. Für Elemente mit Ordnungszahlen niedriger als 50 (Sn) sind, von den *K*-Grenzfrequenzen ausgehend, die übrigen Grenzfrequenzen berechnet. Eine Untersuchung der Wellenlängendifferenz zwischen den Linien β_1 und β_2 als Funktion der Ordnungszahl hat den Anschluß an die Bohrsche Theorie des Atombaues gegeben. Die erhaltenen Werte sind mit den von anderen Verfassern veröffentlichten verglichen.

Bei Messungen in der *K*-Serie ist es immer eine Schwierigkeit gewesen, das Eindringen der Röntgenstrahlen in den Kristall zu vermeiden oder zu korrigieren. Wenn die Reflexion nach der Braggschen Spektrometermethode vor sich geht, muß der einfallende, scharf begrenzte Strahl nach der Reflexion in ein breites Strahlenbündel verwandelt werden. Fig. 1 zeigt eine derartige Reflexion. Von der Strahlenquelle *A* aus geht ein Strahl durch den feinen Spalt *S* und wird von dem Kristall unter dem Glanzwinkel θ reflektiert. Das reflektierte Strahlenbündel setzt sich aus mehreren Strahlen, von Atomebenen in verschiedener Tiefe ausgehend, zusammen. Auf der photographischen Platte erhält man eine breite Linie, die auf der einen Seite scharf begrenzt, auf der anderen dagegen diffus ist. Die Breite der Linie nimmt mit steigender Härte der Strahlen zu. Bei den kurzwelligen Strahlen der *K*-Serie wird daher die Genauigkeit des Ausmessens der Platten sehr gering und zufolge der kleinen Werte der Wellenlängen die relativen Fehler sehr groß.

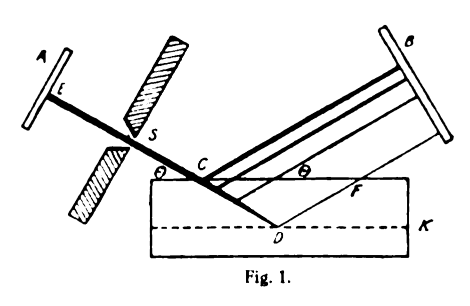


Fig. 1.

Von Seemann[1]) ist vorgeschlagen, den Strahlengang umzukehren. In Fig. 1 wird dann B die Strahlenquelle, von der ein breites Strahlenbündel ausgeht.

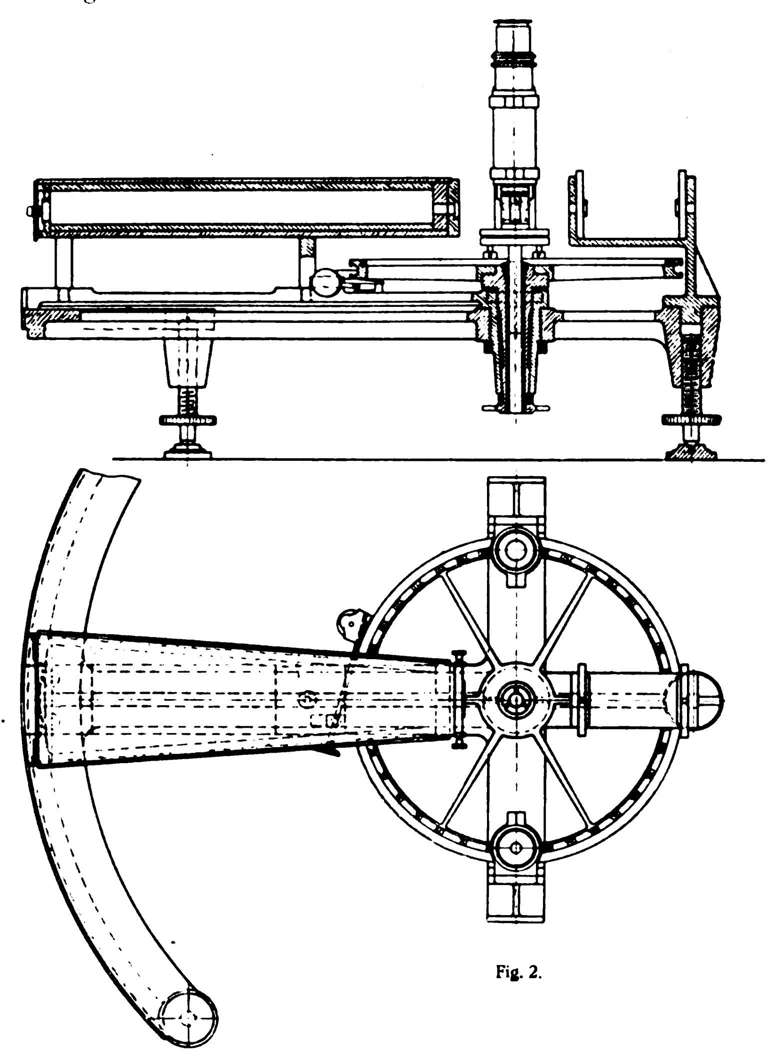


Fig. 2.

Der sehr enge Spalt S, der jetzt in dem reflektierten Strahlenbündel steht, läßt Strahlen hindurch, die von verschiedener Tiefe unter demselben Glanzwinkel θ reflektiert werden. Auf der photographischen Platte A

[1]) Phys. ZS. 18, 342, 1917.

erhält man dann eine Linie, deren Breite durch den Spalt S bestimmt ist und deren Platz ein solcher ist, als ob sie nur durch Oberflächenreflexion gebildet worden wäre.

Fig. 2 zeigt einen Spektrographen, von Siegbahn[1]) konstruiert, wo er seine Umlegungsmethode mit der obengenannten Seemannschen „Lochkamerامethode" kombiniert hat. Die Details der Konstruktion

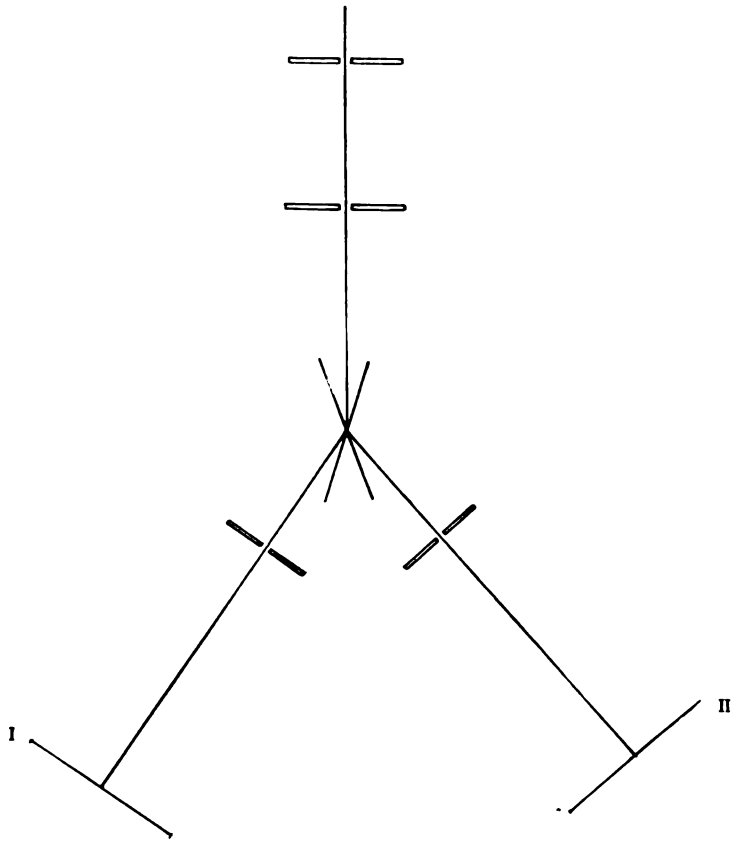


Fig. 3.

ebenso wie die Einjustierung des Spektrographen sind in der Dissertation des Verfassers[2]) näher behandelt.

Fig. 3 zeigt das Prinzip einer Aufnahme. Durch zwei Spalte geht ein Strahlenbündel zu dem Kristall und wird dort reflektiert. Auf der

---

[1]) Phil. Mag. 38, 647, 1919. Spektroskopie der Röntgenstrahlen (Sp. d. R.), S. 58.
[2]) Dissertation, Lund 1925.

Platte in der Stellung I erhält man eine schmale, an beiden Seiten scharf begrenzte Linie. Der Kristall wird um einen Winkel von $180 \pm 2\varphi$ gedreht, wo φ ein Annäherungswert des betreffenden Glanzwinkels ist. Die Kassette wird dann um 4φ gedreht, und man bekommt auf der Platte in der Lage II eine neue Linie. Ist φ der wahre Wert des Glanzwinkels, so decken die Linien einander, andernfalls liegen sie dicht nebeneinander. Die Winkelkorrektion, die zu dem Annäherungswert des Winkels hier zuzufügen ist, um den wahren Wert zu erhalten, ist leicht zu berechnen, wenn man den linearen Abstand der Linien und den Ab-

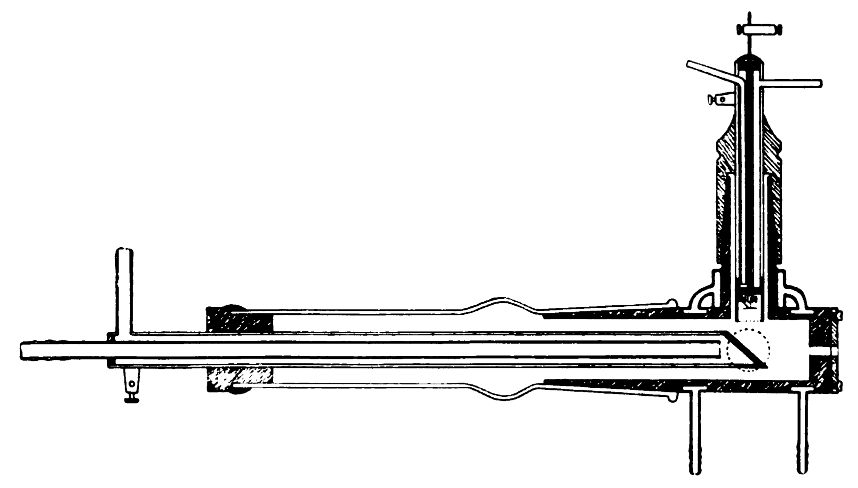


Fig. 4.

stand Spalt–Platte kennt. Der Linienabstand wurde mit einem Komparator ausgemessen. Der Abstand Spalt–Platte wurde zu $297{,}44 \pm 0{,}01$ mm bestimmt.

Als Strahlenquelle wurden verschiedene Röhrentypen benutzt. Am Anfang der Untersuchung genügte eine Röhre, wie sie Hadding[1]) beschrieben hat, im letzten Teil der Arbeit, wo es nötig war, mit größeren Energien und mit härteren Strahlen zu arbeiten, wurden die in Fig. 4 und 5 abgebildeten Typen benutzt.

Die Röhre der Fig. 4 ist von Siegbahn konstruiert worden. Weil sie für höhere Spannungen berechnet ist, sind die Dimensionen ziemlich groß. Die Länge des Röhrenkörpers beträgt 150 mm, der innere Durchmesser des kreisförmigen Querschnitts 30 mm. Die Anordnung der Ansatzröhren verhindert, daß Elektronen, die möglicherweise an der Antikathode

[1]) ZS. f. Phys. **3**, 369, 1920.

vorbeilaufen, in die Verbindungsröhre mit der Pumpe gelangen und dort Gasteile losreißen. Der Spalt wird mit 0,1 mm dicker Al-Folie zugedeckt und mit Ramsayfett gekittet.

Die Röhre der Fig. 5 ist aus weißem durchsichtigen Quarz hergestellt. Die Details dürften ohne nähere Beschreibung aus der Figur hervorgehen. Der Durchmesser der Kugel beträgt 85 mm, die Länge der Ansatzröhren je 200 mm. Der Konus und die Verbindungsröhre zur Pumpe sind aus Messing hergestellt und mittels Pizeins luftdicht an die Röhre an-

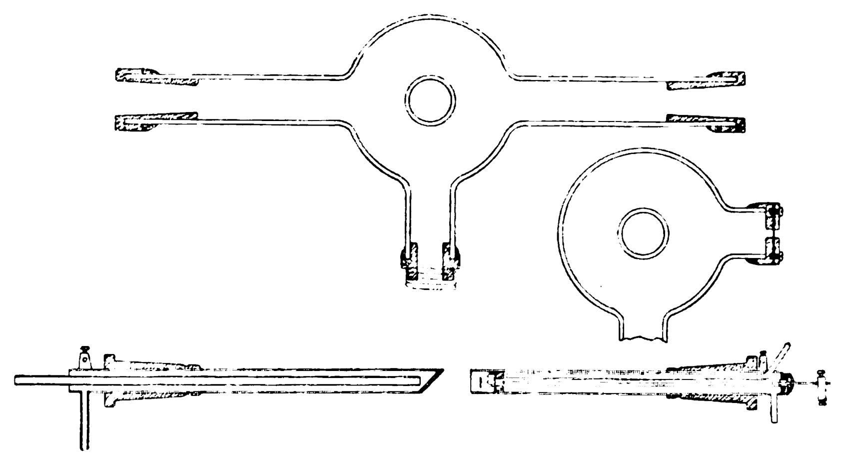


Fig. 5.

geschmolzen. Die Röhre ist während des Betriebes durch einen Luftstrom von einem Ventilator zu kühlen.

Die Metallröhre gab höchstens 60 kV und 15 bis 20 mA, die Quarzröhre wurde im allgemeinen mit 90 kV und 7 mA betrieben, in einzelnen Fällen sogar mit 110 kV.

Als Stromquelle dienten Hochspannungsanlagen von Siemens-Schuckert, von denen nacheinander zwei verschiedene Typen benutzt wurden. Die neuere, mit denen der größte Teil der Arbeit ausgeführt wurde, war vom Typ „U tr 2 v 18". Ein Gleichrichter war in die Anlage eingebaut.

Das Vakuum wurde durch ein Pumpenaggregat hergestellt, wo die Vorvakuumpumpe eine Cenco-Hyvac-Pumpe und die Molekularpumpe eine rotierende Metallpumpe vom gewöhnlichen Leyboldmodell war.

Messungsresultate. Die Untersuchung ist mit Kalkspat als Gitter ausgeführt. Als Gitterkonstante ist die von Siegbahn gegebene $d_{18} = 3029{,}04$ X-E. benutzt. Die Wellenlängenmessungen sind in erster

Ordnung gemacht. Ausnahmen bilden die Linien β_3 und β_4, die in dritter Ordnung gemessen sind, um von den sehr nahe liegenden Linien β_1 bzw. β_2 getrennt werden zu können. Die Messungen sind bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ausgeführt. Die absoluten Messungen liegen

Tabelle 1. Cu $K\alpha_1$.

Nr. der Platte	φ	Mittel φ	λ
86	14° 41′ 59,0″		
191	· 58,7		
195a	59,3		
195b	42 1,6		
196a	41 58,6		
196b	58,6		
198a	42 3,5	14° 42′ 0,3″	1537,29
198b	0,7		
226	2,7		
361a	3,0		
361b	4,1		
389a	41 58,0		
389b	59,4		
389c	58,0		

Tabelle 2. Mo $K\alpha_1$.

Nr. der Platte	φ	Mittel φ	λ
380	6° 42′ 33,5″		
381a	34,3		
381b	34,4		
383	35,0		
386a	34,3		
386b	34,9		
386c	35,3	6° 42′ 34,3″	707,80
386d	33,4		
386e	32,9		
388a	35,5		
388b	32,9		
412a	34,3		
412b	34,5		

Tabelle 3. W $K\alpha_1$.

Nr. der Platte	φ	Mittel φ	λ
32	1° 58′ 27″		
33	29		
34	28	1° 58′ 28″	208,71
478	25,5		
479	28,5		

*

Tabelle 4. Die Wellenlängen der Linien der K-Serie.

Nr.	Element	α_2	α_1	$\beta_1\,\beta_3$	β_2
29	Cu	1541,02	1537,29	1389,29	1377,98
30	Zn	1435,87	1432,06	1292,60	1280,97
31	Ga	—	—	—	—
32	Ge	1255,21	1251,30	1126,74	1114,62
33	As	1177,40	1173,43	1055,18	1042,93
34	Se	1106,43	1102,42	990,25	977,90
35	Br	1041,60	1037,56	930,84	918,26
36	Kr	—	—	—	—
37	Rb	927,72	923,60	827,03	814,84
38	Sr	877,54	873,37	781,53	769,19
39	Y	831,19	827,01	739,31	726,92
40	Zr	788,50	784,29	700,47	688,34
41	Nb	748,82	744,57	664,49	652,55
42	Mo	712,08	707,80	631,24	619,69
43	—	—	—	—	—
44	Ru	646,15	641,81	571,43	560,48
45	Rh	616,41	612,05	544,70	534,13
46	Pd	588,58	584,19	519,74	509,38
47	Ag	562,64	558,21	496,33	486,10
48	Cd	538,29	533,86	474,29	464,39
49	In	515,46	511,03	453,72	444,08
50	Sn	493,95	489,48	434,40	424,86
51	Sb	473,87	469,31	416,23	407,10
52	Te	454,91	450,37	399,26	390,37
53	J	437,03	432,49	383,29	374,71
54	X	—	—	—	—
55	Cs	404,11	399,59	—	—
56	Ba	388,99	384,43	—	—
57	La	374,66	370,04	—	—
58	Ce	361,10	356,47	—	—
59	Pr	—	—	—	—
60	Nd	335,95	331,25	—	—
61	—	—	—	—	—
62	Sa	313,02	308,33	—	—
63	Eu	302,65	297,90	—	—
64	Gd	292,61	287,82	—	—
65	Tb	282,86	278,20	—	—
66	Dy	273,75	269,03	—	—
67	Ho	264,99	260,30	—	—
68	Er	256,64	251,97	—	—
69	—	—	—	—	—
70	Ad	240,98	236,28	—	—
—	—	—	—	—	—
74	W	—	208,71	—	—

innerhalb eines Temperaturintervalls von etwa 3° sowohl über als unter 18°. Die Temperaturkorrektion ist wegen des geringen Ausdehnungskoeffizienten des Kalkspats ($c = 0{,}000\,104$) von kleinerer Größenordnung als die übrigen Fehlerquellen.

Die Wellenlängen von Cu $K\alpha_1$, Mo $K\alpha_1$ und W $K\alpha_1$ sind mit besonderer Sorgfalt festgestellt. Durch Probeaufnahmen dieser Linien war

Tabelle 5. ν/R-Werte der Linien der K-Serie.

Nr.	Element	α_2	α_1	$\beta_1 \beta_3$	β_2
29	Cu	591,34	592,78	655,93	661,31
30	Zn	634,65	636,34	704,99	711,39
31	Ga	—	—	—	—
32	Ge	725,99	728,26	808,77	817,56
33	As	773,96	776,59	863,61	873,78
34	Se	823,62	826,61	920,24	931,86
35	Br	874,88	878,28	978,98	992,39
36	Kr	—	—	—	—
37	Rb	982,27	986,65	1101,9	1118,3
38	Sr	1038,4	1043,4	1166,0	1184,7
39	Y	1096,4	1101,9	1232,6	1253,6
40	Zr	1155,7	1161,9	1300,9	1323,8
41	Nb	1216,9	1223,9	1371,4	1396,5
42	Mo	1279,7	1287,5	1443,6	1470,5
43	—	—	—	—	—
44	Ru	1410,3	1419,9	1594,7	1625,9
45	Rh	1478,4	1488,9	1673,0	1706,1
46	Pd	1548,3	1559,9	1753,3	1789,0
47	Ag	1619,6	1632,5	1836,0	1874,7
48	Cd	1692,9	1707,0	1921,3	1962,2
49	In	1767,9	1783,2	2008,4	2052,0
50	Sn	1844,9	1861,7	2097,8	2144,9
51	Sb	1923,0	1941,7	2189,3	2238,4
52	Te	2003,2	2023,4	2282,4	2334,4
53	J	2085,2	2107,0	2377,5	2432,0
54	X	—	—	—	—
55	Cs	2255,0	2280,5	—	—
56	Ba	2342,5	2370,4	—	—
57	La	2432,3	2462,6	—	—
58	Ce	2523,6	2556,3	—	—
59	Pr	—	—	—	—
60	Nd	2712,5	2751,0	—	—
61	—	—	—	—	—
62	Sa	2911,2	2955,5	—	—
63	Eu	3011,1	3059,1	—	—
64	Gd	3114,3	3166,1	—	—
65	Tb	3221,6	3275,6	—	—
66	Dy	3328,8	3387,2	—	—
67	Ho	3438,9	3500,8	—	—
68	Er	3550,8	3616,6	—	—
69	—	—	—	—	—
70	Ad	3781,5	3856,7	—	—
—	—	—	—	—	—
74	W	—	4366,2	—	—

es möglich, die Einjustierung des Spektrographen während des Ganges der Untersuchung zu kontrollieren. Die Tabellen 1 bis 3 zeigen die Resultate.

Die Auflösung des Spektrographen genügte nicht, um β_1 und β_3 in erster Ordnung zu trennen, auf der Platte deckten die Spaltbilder einander. Auch die Photogramme der Fig. 6 zeigen für den β-Komplex

Tabelle 6. $\sqrt{\nu/R}$-Werte der Linien der K-Serie.

Nr.	Element	α_2	α_1	$\beta_1\,\beta_3$	β_2
29	Cu	24,318	24,347	25,611	25,72
30	Zn	25,192	25,226	26,552	26,67
31	Ga	—	—	—	—
32	Ge	26,944	26,986	28,439	28,59
33	As	27,820	27,867	29,387	29,56
34	Se	28,699	28,751	30,335	30,53
35	Br	29,578	29,636	31,289	31,50
36	Kr	—	—	—	—
37	Rb	31,341	31,411	33,194	33,44
38	Sr	32,225	32,302	34,147	34,42
39	Y	33,111	33,195	35,108	35,41
40	Zr	33,996	34,087	36,068	36,38
41	Nb	34,885	34,948	37,032	37,37
42	Mo	35,773	35,881	37,995	38,35
43	—	—	—	—	—
44	Ru	37,554	37,681	39,934	40,32
45	Rh	38,450	38,586	40,902	41,31
46	Pd	39,348	39,495	41,872	42,30
47	Ag	40,245	40,404	42,849	43,30
48	Cd	41,145	41,315	43,833	44,30
49	In	42,046	42,227	44,815	45,30
50	Sn	42,952	43,147	45,802	46,31
51	Sb	43,852	44,064	46,790	47,31
52	Te	44,757	44,982	47,776	48,32
53	J	45,663	45,902	48,759	49,31
54	X	—	—	—	—
55	Cs	47,487	47,755	—	—
56	Ba	48,399	48,687	—	—
57	La	49,318	49,625	—	—
58	Ce	50,235	50,560	—	—
59	Pr	—	—	—	—
60	Nd	52,082	52,450	—	—
61	—	—	—	—	—
62	Sa	53,956	54,365	—	—
63	Eu	54,873	55,309	—	—
64	Gd	55,805	56,268	—	—
65	Tb	56,759	57,233	—	—
66	Dy	57,696	58,200	—	—
67	Ho	58,642	59,168	—	—
68	Er	59,588	60,138	—	—
69	—	—	—	—	—
70	Ad	61,494	62,103	—	—
—	—	—	—	—	—
74	W	—	66,077	—	—

eine symmetrische Kurve, aus der man nicht auf die Existenz der β_3-Linie schließen kann. Ein Vergleich zwischen den hier mitgeteilten Wellenlängenwerten mit anderen von Siegbahn-Larsson[1]) und Allison-Armstrong[2]), die an Mo Wellenlängenbestimmungen mit Spektro-

[1]) Briefliche Mitteilung.
[2]) Phys. Rev. **26**, 701, 1925.

graphen mit größerer Auflösung ausgeführt haben, zeigen aber, daß die Existenz der β_3-Linie doch einen Einfluß auf das Ausmessen der β_1-Linie ausgeübt hat. Der in erster Ordnung gemessene Linienkomplex wird daher $\beta_1 \beta_3$ genannt. Tabelle 7 zeigt die Wellenlängendifferenzen zwischen β_1 und β_3, die in dritter Ordnung gemessen sind.

Tabelle 7.
Wellenlängendifferenz zwischen β_3- und β_1-Linien.

Nr.	Element	$\Delta\lambda$ X.E.
42	Mo	0,72
—	—	—
46	Pd	0,69
47	Ag	0,68
48	Cd	0,68
49	In	0,69
50	Sn	0,67

Außer den in Tabelle 4 und folgenden aufgenommenen Linien zeigte sich auch auf einigen Platten, die während 36 Stunden exponiert wurden, noch eine Linie, die härter als β_2 war. Sie wurde nur an Mo und Pd

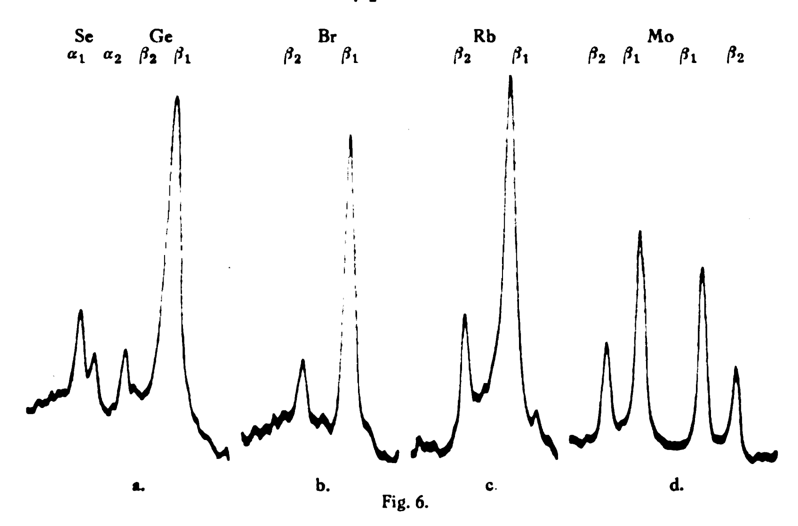


Fig. 6.

untersucht, für welche Elemente Coloidgeröhren zu meiner Verfügung standen. Fig. 8 gibt Photogramme, wo diese Linie eine deutliche Beeinflussung der Kurve zeigt. In einer früheren, vorläufigen Mitteilung[1])

[1]) C. R. **180**, 1203, 1923.

*

ist angenommen worden, daß diese Linie von einem Sprung eines Elektrons vom Niveau $O_{II\,III}$ nach K herrührt; eine nähere Ausmessung zeigt aber, daß die Wellenlänge der Linien nicht genügend klein ist. Diese Linie ist wahrscheinlich eine „verbotene Linie“, die vom Niveau $N_{IV\,V}$ stammt.

Eine Annahme von Allison[1]), daß eine Absorption in der Antikathode eine Diskontinuität in der Schwärzung der Platte hervorgerufen

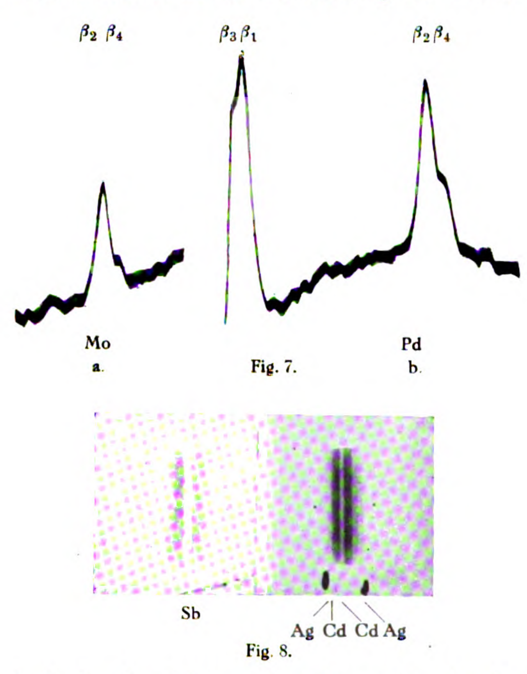


Fig. 7.

Fig. 8.

hat, die fehlerhaft als eine Linie aufgefaßt worden ist, kann angesichts dieses Photogramms nicht aufrechterhalten werden.

Die Grenzfrequenzen der K-Serie. Wegen einer Prüfung des Niveauschemas war es notwendig, eine Neubestimmung der Grenzfrequenzen vorzunehmen. Die photographische Methode wurde auch hier mit Benutzung des vorher beschriebenen Spektrographen angewendet. Meistens wurde die Referenzlinienmethode benutzt, indem eine genau bekannte, präzisionsgemessene Linie als Referenzlinie angenommen wurde. Nur wenn es eine solche nicht gab oder wenn sie schwierig zu erhalten war, wurden die Grenzfrequenzen durch Doppelaufnahmen der Kanten präzisionsbestimmt. Die Fig. 8 und 9 zeigen einige solche Doppelaufnahmen

[1]) Nature **115**, 978, 1925.

und Photometerkurven. Sie zeigen, daß die Schwärzungsdiskontinuität gut markiert ist.

Eine Frage von großer Wichtigkeit ist die der Spaltkorrektion bei visueller Ausmessung der Kanten. Coster[1]) hat die Frage aufgenommen, und in Übereinstimmung mit seiner Annahme über die Schwärzungsverteilung kann man eine Doppelaufnahme graphisch wie Fig. 10 zeichnen, wo die Schwärzungsänderung auf ein Gebiet derselben Breite wie der des Spaltes verteilt ist. Coster nimmt an, daß man visuell auf die plötzliche Änderung der Schwärzung bei *b* einstellt, und korrigiert seine Messungen mit der halben Spaltbreite. Bei einer Doppelaufnahme würde man den visuell ausgemessenen Abstand zwischen den Kanten um die ganze Spaltbreite vermindern. Da die Spaltbreite bei diesen

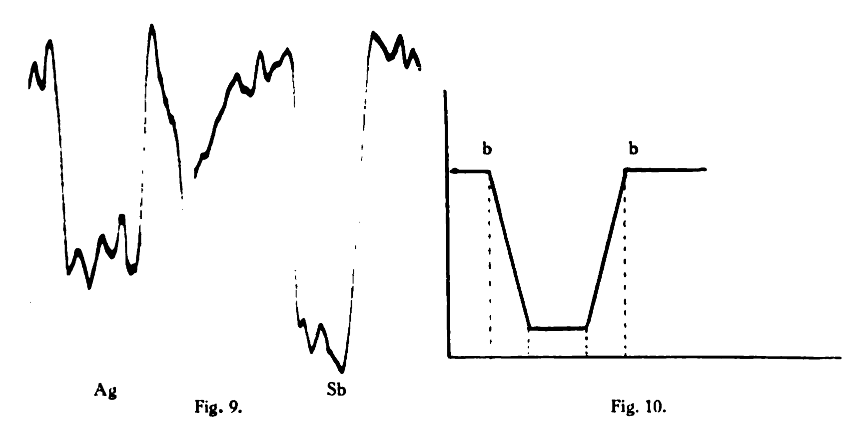


Fig. 9. Fig. 10.

Messungen 0,06 mm war und die verschiedenen Ausmessungen einer Kante innerhalb eines Gebietes von 0,01 mm lagen, ist eine Korrektion dieser Größe wenig wahrscheinlich. Gegen die Auffassung von Coster kann man auch Einwendungen machen. Es ist nicht möglich, die Änderung der Schwärzung gerade im Punkt *b*, wo sie beginnt, zu erfassen. Wahrscheinlicher ist, daß man auf einen Punkt einstellt, wo die Schwärzungsänderung schon einen gewissen Betrag erreicht hat. Dieser Punkt würde zwischen *b* und der Mitte der Kante liegen. Eine Korrektion würde man auch dann einführen, sie würde aber kleiner sein als die halbe Spaltbreite. Über ihre Größe kann man nichts sagen, ehe nähere Untersuchungen ausgeführt sind. Man muß die wahre Schwärzungsverteilung kennenlernen und auch photometrisches Ausmessen mit visuellem für

[1]) ZS. f. Phys. **25**, 83, 1924.

verschiedene Spaltbreiten vergleichen. Bei den hier mitgeteilten Messungen sind keine Korrektionen angebracht.

Prüfung des Niveauschemas. Die soeben mitgeteilten Messungen machen es möglich, eine nochmalige Prüfung des Niveauschemas vorzunehmen. Siegbahn gibt in der Monographie „Spektroskopie der Röntgenstrahlen“, S. 143 u. f., einen Überblick über die Systematik der Röntgenstrahlen. In den Tabellen 10 und 11 wird ein Beitrag zu dieser Systematik gegeben.

In die Tabelle 9 sind die Werte der L-Linien aus Siegbahn, Sp. d. R., S. 152, aufgenommen, die Werte der L-Grenzen aus Nishina[1]).

Tabelle 8. Zusammenfassung der Werte der K-Grenzen.

Nr.	Element	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
29	Cu	1377,65	661,47	25,719
30	Zn	1280,8	711,48	26,674
31	—	—	—	—
32	Ge	—	—	—
33	As	1042,63	874,01	29,564
34	Se	977,73	932,02	30,529
35	Br	918,09	992,57	31,505
36	—	—	—	—
37	Rb	814,10	1119,4	33,457
38	Sr	768,37	1186,0	34,439
39	Y	—	—	—
40	Zr	687,38	1325,7	36,410
41	Nb	651,58	1398,5	37,397
42	Mo	618,48	1473,4	38,385
43	—	—	—	—
44	Ru	—	—	—
45	Rh	533,03	1709,6	41,348
46	Pd	507,95	1794,0	42,356
47	Ag	484,80	1879,7	43,355
48	Cd	463,13	1967,6	44,358
49	In	442,98	2057,2	45,356
50	Sn	423,94	2149,5	46,363
51	Sb	406,09	2244,0	47,371
52	Te	389,24	2341,0	48,384
53	J	373,44	2440,2	49,398
54	—	—	—	—
55	Cs	344,07	2648,5	51,465
56	Ba	330,70	2755,4	52,492
57	La	318,14	2864,3	53,519
58	Ce	306,26	2975,5	54,548
59	Pr	—	—	—
60	Nd	284,58	3202,1	56,587
—	—	—	—	—
67	Ho	222,64	4093,1	63,977

[1]) Phil. Mag. **49**, 521, 1925.

Tabelle 9. Frequenzdifferenz zwischen L_{II} und L_{III}.

Nr.	Element	$K\alpha_1 - K\alpha_2$	$L\beta_1 - L\alpha_2$	$L_{II} - L_{III}$
29	Cu	1,44	—	—
30	Zn	1,69	—	—
32	Ge	2,27	—	—
33	As	2,63	—	—
34	Se	3,00	—	—
35	Br	3,40	—	—
37	Rb	4,38	—	—
38	Sr	5,0	—	—
39	Y	5,5	—	—
40	Zr	6,2	—	—
41	Nb	7,0	6,90	—
42	Mo	7,8	7,65	—
44	Ru	9,6	9,49	—
45	Rh	10,5	10,53	—
46	Pd	11,6	11,57	—
47	Ag	12,9	12,69	—
48	Cd	14,1	13,97	—
49	In	15,3	15,29	—
50	Sn	16,8	16,72	16,8
51	Sb	18,7	18,30	18,3
52	Te	20,2	20,00	20,2
53	J	21,8	21,70	21,6
55	Cs	25,5	25,59	25,6
56	Ba	27,9	27,74	27,6
57	La	30,3	30,01	29,81
58	Ce	32,7	32,35	32,18
60	Nd	38,5	37,86	37,7
62	Sa	44,3	43,95	43,9
63	Eu	48,0	47,17	47,1
64	Gd	51,8	50,64	50,56
65	Tb	54,0	54,36	54,4
66	Dy	58,4	58,27	58,01
67	Ho	61,9	62,43	62,4
68	Er	65,8	66,81	66,77
70	Ad	75,2	76,08	—

Tabelle 10. Frequenzdifferenz zwischen M_{II} und M_{III}.

Nr.	Element	$K\beta_1 - K\beta_3$	$L\beta_3 - L\beta_4$
42	Mo	1,6	1,3
46	Pd	2,2	2,0
47	Ag	2,4	2,3
48	Cd	2,7	2,6
49	In	3,0	2,8
50	Sn	3,2	3,1

Von Nishina[1]) sind die Absorptionsgrenzfrequenzen der L-Serie für Elemente mit Ordnungszahlen höher als 50 bestimmt worden. Von

[1]) Phil. Mag. **49**, 521, 1925.

den Werten der K-Serie ausgehend, ist es möglich, diese Frequenzen durch Anwendung folgender Relationen zu berechnen:

$$L_{III} = K - K\alpha_1;\ L_{II} = K - K\alpha_2;\ L_I = L_{III} + K\alpha_1 + L\beta_3 - K\beta_1.$$

Tabelle 11.
Die Frequenzdifferenz zwischen $K\beta_2$—$K\beta_1$ verglichen mit $L\beta_3$—$L\gamma_3$.

Nr.	Element	$K\beta_2-K\beta_1$	$L\beta_3-L\gamma_3$
29	Cu	5,38	—
30	Zn	6,40	—
32	Ge	8,70	—
33	As	10,17	—
34	Se	11,62	—
35	Br	13,41	—
37	Rb	16,4	16,56
38	Sr	18,7	18,37
39	Y	21,0	—
40	Zr	22,9	22,22
41	Nb	25,1	24,36
42	Mo	26,9	26,70
44	Ru	31,2	30,81
45	Rh	33,1	32,97
46	Pd	35,7	35,44
47	Ag	38,7	37,90
48	Cd	40,9	40,41
49	In	43,6	43,23
50	Sn	47,1	46,07
51	Sb	49,1	49,17
52	Te	52,0	51,67
53	J	54,5	—

Tabelle 12. Frequenzwerte des L_{III}-Niveaus.

Nr.	Element	Berechn.	Beob.	Nr.	Element	Berechn.	Beob.
50	Sn	287,8	289,5	60	Nd	451,0	457,8
51	Sb	302,3	305,3	62	Sa	492,5	495,0
52	Te	317,6	320,1	63	Eu	518,9	514,4
53	J	333,2	336,0	64	Gd	533,9	534,1
55	Cs	368,2	369,3	65	Tb	558,4	553,9
56	Ba	385,0	386,7	66	Dy	572,8	574,2
57	La	401,7	404,3	67	Ho	592,3	594,2
58	Ce	419,2	421,9	70	Ad	663,3	659,2

Die Werte der Grenzfrequenzen für Elemente mit Ordnungszahlen höher als 60 sind, mit Ausnahme für 67 Ho, aus Siegbahns „Spektroskopie der Röntgenstrahlen“ entnommen. Der Wert für Ho war offenbar ungenau, denn wenn man Differenzen zwischen $\sqrt{\nu/R}$ von Element zu Element bildet, zeigt sich bei Ho eine Anomalie.

Für die Elemente 50 bis 60 nebst 67 sind die Frequenzen $K\alpha_1$ und K-Grenze mit demselben Spektrographen und unter denselben Ver-

suchsbedingungen bestimmt. Für diese Elemente sollte der berechnete Wert des L_{III}-Niveaus, der als Differenz dieser beiden Frequenzwerte gefunden ist, genauer sein als für die übrigen. Nd bildet aber eine Ausnahme. Für dieses Element ist die $K\alpha_1$-Linie relativ zu Cu $K\alpha_1$ bestimmt und also nicht präzisionsgemessen. Die Genauigkeit der beobachteten Frequenzdifferenz muß darum für dieses Element kleiner sein als für die übrigen

Es fällt auf, daß für die genannten Elemente der berechnete Wert der Differenz niedriger ist als der beobachtete. Für jedes einzelne Element liegt die Abweichung innerhalb der Fehlergrenzen, die für den berechneten Wert etwa 2 Einheiten und für den beobachteten 0,1 bis 0,7 Einheiten betragen. Der Gang in der Übereinstimmung kann mehrere Ursachen haben. Die obengenannte Korrektion wegen der Spaltbreite würde den berechneten Wert erhöhen und die Übereinstimmung besser machen. Dazu kommt, daß Nishina zu seinen Messungen der L-Grenzen immer Salze der Elemente benutzt hat, wodurch seine Werte zu hoch sind. Tandberg[1]) und Coster[2]) haben gefunden, daß man in den ν/R-Werten Verschiebungen von etwa 1 Einheit bekommen kann, wenn man die Messungen mit dem reinen Element anstatt mit einem Salz ausführt. Der ν/R-Wert des reinen Elements ist immer der niedrigste.

Berechnung der Energieniveaus. Eine Hauptaufgabe der Spektroskopie ist die Bestimmung der Energiewerte der Atomzustände. Es ist nicht möglich gewesen, sämtliche Grenzfrequenzen experimentell zu messen. Die M-Grenzen sind nur für zwei Elemente, Th und U, vollständig bestimmt; die L-Grenzen von U bis Sn gemessen. Von den Energiewerten dieser Grenzen ausgehend, ist es möglich, mit Hilfe der Emissionslinien die übrigen Frequenzen zu bestimmen. Für die Elemente mit Ordnungszahlen niedriger als 50 steht bis jetzt[3]) nur ein Weg offen. Man muß die K-Grenze messen und von ihr ausgehend die übrigen berechnen. Die Tabellen 13 und 14 geben eine Zusammenstellung der ν/R-Werte und der $\sqrt{\nu/R}$-Werte der verschiedenen Grenzfrequenzen.

Atombau und Spektrallinien. Mehrere Verfasser haben zeigen können, daß der Ausbau der Atome bei den Spektrallinien Spuren hinter-

[1]) Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **18**, 1, 1924.

[2]) l. c. ZS. f. Phys. **25**, 83, 1924.

[3]) Anm. b. d. Korr. Von Coster (ZS. f. Phys. **38**, 264, 1926) ist nach Einsendung dieser Arbeit eine experimentelle Bestimmung der L-Frequenzen für die Elemente Cd bis Rb veröffentlicht. Von diesen Werten ausgehend hat er die übrigen Grenzfrequenzen berechnet. Die Resultate von Coster zeigen durchschnittlich gute Übereinstimmung mit den hier vorgelegten.

Tabelle 13. ν/R-Werte der Grenzfrequenzen.

Nr.	Element	K	L_{I}	L_{II}	L_{III}	M_{I}	$M_{II\,III}$	M_{IV}	M_{V}	N_{I}	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_{V}
29	Cu	661,47	—	70,11	68,69	—	5,54	—	0,22	—	—	0,16	—	—
30	Zn	711,48	—	76,81	75,14	—	6,47	—	0,58	—	—	0,17	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	As	874,01	—	100,02	97,42	—	10,40	—	3,00	—	—	0,23	—	—
34	Se	932,02	—	108,37	105,40	—	11,78	—	3,82	—	—	0,17	—	—
35	Br	992,57	—	117,69	114,29	—	13,60	—	5,24	—	—	0,19	—	—
36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	Rb	1119,4	152,1	137,1	132,7	23,6	17,5	—	7,9	1,9	0,9	1,1	—	—
38	Sr	1186,0	163,5	147,6	142,6	26,2	20,0	—	9,5	2,5	1,6	1,3	—	—
39	Y	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	Zr	1325,7	187,0	170,0	163,8	31,8	24,8	—	13,4	3,7	2,6	1,9	0,4	0,3
41	Nb	1398,5	199,2	181,6	174,6	34,5	27,1	15,2	15,0	4,1	2,9	2,0	0,2	0,2
42	Mo	1473,4	212,1	193,7	185,9	37,6	29,8	17,2	17,0	4,6	3,2	2,9	0,3	0,3
43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
44	Ru	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	Rh	1709,6	251,5	231,2	220,7	45,6	36,6	22,4	22,1	5,3	3,7	3,5	—	—
46	Pd	1794,0	267,1	245,7	234,1	49,7	40,7	25,4	25,0	6,7	5,3	5,0	0,5	0,5
47	Ag	1879,7	282,0	260,1	247,2	53,4	43,6	27,8	27,4	7,3	5,8	4,9	0,8	0,5
48	Cd	1967,6	296,9	274,7	260,6	57,0	46,1	30,3	29,8	8,0	5,9	5,3	0,9	0,7
49	In	2057,2	312,0	289,3	274,0	60,1	48,8	32,4	31,9	8,2	5,5	5,2	0,5	0,4

Tabelle 14. $\sqrt{\nu/R}$-Werte der Grenzfrequenzen.

Nr.	Element	K	L_{I}	L_{II}	L_{III}	M_{I}	$M_{II\,III}$	M_{IV}	M_{V}	N_{I}	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_{V}
29	Cu	25,719	—	8,37	8,29	—	2,35	—	0,47	—	—	0,40	—	—
30	Zn	26,674	—	8,76	8,67	—	2,54	—	0,76	—	—	0,41	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	As	29,564	—	10,00	9,87	—	3,22	—	1,73	—	—	0,48	—	—
34	Se	30,529	—	10,41	10,27	—	3,43	—	1,95	—	—	0,41	—	—
35	Br	31,505	—	10,85	10,69	—	3,69	—	2,29	—	—	0,44	—	—
36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	Rb	33,457	12,33	11,71	11,52	4,86	4,18	—	2,81	1,38	0,95	1,05	—	—
38	Sr	34,439	12,79	12,15	11,94	5,12	4,47	—	3,08	1,58	1,26	1,14	—	—
39	Y	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	Zr	36,410	13,67	13,04	12,80	5,64	4,98	—	3,66	1,92	1,61	1,38	0,6	0,5
41	Nb	37,397	14,11	13,48	13,21	5,87	5,21	3,90	3,87	2,02	1,70	1,41	0,4	0,4
42	Mo	38,385	14,56	13,92	13,63	6,13	5,46	4,15	4,12	2,14	1,79	1,70	0,5	0,5
43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
44	Ru	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	Rh	41,348	15,86	15,21	14,86	6,75	6,05	4,73	4,70	2,30	1,92	1,87	—	—
46	Pd	42,356	16,34	15,68	15,30	7,05	6,38	5,04	5,00	2,59	2,30	2,24	0,7	0,7
47	Ag	43,355	16,79	16,13	15,72	7,31	6,60	5,27	5,23	2,70	2,41	2,21	0,9	0,7
48	Cd	44,358	17,23	16,57	16,13	7,55	6,79	5,50	5,46	2,83	2,43	2,30	0,9	0,8
49	In	45,356	17,66	17,01	16,55	7,75	6,96	5,69	5,65	2,86	2,35	2,28	0,7	0,6

läßt. Wenn man nach Ray[1]) die Wellenlängendifferenz zwischen $L\alpha_1$ und $L\alpha_2$ als Funktion der Ordnungszahl graphisch darstellt, zeigen sich Knicke in der Kurve bei Elementen, wo neue Elektronenbahnen anfangen, mit Elektronen besetzt zu werden. Siegbahn und Ray[2]) haben ähnliche Resultate für die Wellenlängendifferenz $K\alpha_1\alpha_2$, und Siegbahn, Bäcklin und Thoraeus[3]) für die Differenzen $K\alpha_1\beta_1$ und $K\beta_1\beta_2$ gefunden. Auch die hier mitgeteilten Messungen machen es möglich, Untersuchungen dieser Art vorzunehmen. Tabelle 15 und Fig. 11 zeigen, wie die Wellenlängendifferenz zwischen $K\beta_1$ und $K\beta_2$ mit der Ordnungszahl variiert. Zum besseren Überblick sind die Resultate der genannten Arbeit von Siegbahn, Bäcklin und Thoraeus wie auch die Messungsergebnisse von Cork[4]) mit aufgenommen.

Die Kurve zeigt ausgeprägte Knicke. Die beiden Alkalimetalle K und Rb haben auffallend kleine Werte der Wellenlängendifferenz. Verlängert man die durch Ba und La gehende Kurve nach rückwärts, so wird es wahrscheinlich, daß für Cs dieselben Verhältnisse wie für K und Rb zutreffen. Bei diesen Elementen kommen die ersten Elektronen in den bzw. N-, O- und P-Gruppen hinzu. Von K steigt die Kurve über Ca bis Sc, wo eine scharf ausgeprägte Richtungsänderung einsetzt. Ähnlich sind die Verhältnisse in der Gegend von Rb und Cs. Von Rb steigt die Kurve über Sr bis Y, von Cs über Ba bis La. Die Richtungsänderungen der Kurve setzen bei den Elementen Sc, Y und Ba ein, wo

Tabelle 15.

Nr.	Element	Linienabstand	$\Delta\lambda$	Nr.	Element	Linienabstand	$\Delta\lambda$
29	Cu	0,5714 mm	11,31 X-E.	42	Mo	0,5706 mm	11,55 X-E.
30	Zn	0,5860	11,63	43	—	—	—
31	Ga	—	—	44	Ru	0,5401	10,95
32	Ge	0,6058	12,12	45	Rh	0,5214	10,57
33	As	0,6112	12,25	46	Pd	0,5109	10,36
34	Se	0,6149	12,35	47	Ag	0,5039	10,23
35	Br	0,6255	12,58	48	Cd	0,4888	9,90
36	—	—	—	49	In	0,4746	9,64
37	Rb	0,6047	12,19	50	Sn	0,4697	9,54
38	Sr	0,6111	12,34	51	Sb	0,4494	9,13
39	Y	0,6133	12,39	52	Te	0,4374	8,89
40	Zr	0,5996	12,13	53	J	0,4223	8,58
41	Nb	0,5904	11,94				

[1]) Phil. Mag. **48**, 407, 1924.
[2]) Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **18**, 19, 1924.
[3]) Phil. Mag. **49**, 513, 1925.
[4]) Phys. Rev. **25**, 197, 1925.

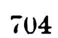


Fig. 11.

das erste Elektron in der bzw. 3_3-, 4_3- und 5_3-Bahn hinzukommt. Es ist auch möglich, bei den Elementen Ga und In Knicke zu konstruieren. Hier kommt ein Elektron in der 4_2- bzw. 5_2-Bahn hinzu. Diese Knicke sind aber zu unbestimmt, um sicher begründet zu sein. Die Richtungsänderung bei Ce kann dadurch erklärt werden, daß bei diesem Element die 4_4-Bahn sich auszubilden beginnt [1]).

Tabelle 16.

a) $K\alpha_1$.

Nr.	Element	$\sqrt{\nu/R}$	Diff.
49	In	42,227	0,920
50	Sn	43,147	0,917
51	Sb	44,064	0,918
52	Te	44,982	0,920
53	J	45,902	
—	—	—	—
55	Cs	47,755	0,932
56	Ba	48,687	0,938
57	La	49,625	0,935
58	Ce	50,560	

b) *K*-Grenze.

Nr.	Element	$\sqrt{\nu/R}$	Diff.
49	In	45,356	0,907
50	Sn	46,363	0,908
51	Sb	47,371	0,913
52	Te	48,384	0,914
53	J	49,398	
—	—	—	—
55	Cs	51,465	0,927
56	Ba	52,492	0,927
57	La	53,519	0,929
58	Ce	54,548	

c) $L\alpha_1$.

Nr.	Element	$\sqrt{\nu/R}$	Diff.
49	In	15,560	0,367
50	Sn	15,927	0,369
51	Sb	16,296	0,367
52	Te	16,663	0,367
53	J	17,030	
—	—	—	—
55	Cs	17,769	0,370
56	Ba	18,139	0,371
57	La	18,510	0,372
58	Ce	18,882	

d) $L\beta_1$.

Nr.	Element	$\sqrt{\nu/R}$	Diff.
49	In	16,026	0,399
50	Sn	16,425	0,402
51	Sb	16,827	0,402
52	Te	17,229	0,404
53	J	17,633	
—	—	—	—
55	Cs	18,147	0,412
56	Ba	18,859	0,414
57	La	19,273	0,415
58	Ce	19,688	

e) $L\gamma_1$.

Nr.	Element	$\sqrt{\nu/R}$	Diff.	Nr.	Element	$\sqrt{\nu/R}$	Diff.
49	In	16,995	0,449	—	—	—	—
50	Sn	17,444	0,453	55	Cs	19,723	0,462
51	Sb	17,897	0,453	56	Ba	20,185	0,464
52	Te	18,350	0,453	57	La	20,649	0,464
53	J	18,803		58	Ce	21,113	

[1]) In einer späteren Arbeit (Phys. Rev. **28**, 530, 1926) haben Cork und Stephenson die von Cork untersuchten Elemente aufs neue gemessen und dabei Werte dieser Wellenlängendifferenz gefunden, die gegen die von Cork publizierten

Bohr und Coster[1]) haben gezeigt, daß man aus einem graphischen Bild der Energiewerte der verschiedenen Niveaus, als Funktion der Ordnungszahl dargestellt, wichtige Schlüsse ziehen kann. Das Hinzukommen einer neuen Elektronenbahn ruft einen Knick in der Niveaukurve der Bahnen, die schon vorhanden sind, hervor. Diese Knicke werden als von einer Änderung der inneren Abschirmung herrührend gedeutet, dadurch ermöglicht, daß Elektronenbahnen höherer Quantenzahl tief in die Elektronenkonfiguration eindringen können. Besonders ausgeprägt sind die Knicke in den N- und O-Niveaus. Durch Nishina[2]) sind die Resultate durch neue Messungen der Grenzfrequenzen der L-Serie bestätigt worden. Es liegt sehr nahe, die K-Niveaukurve in derselben Hinsicht zu untersuchen. Die Verhältnisse sind hier nicht so günstig. Wegen der kleinen Wellenlängenwerte werden die ν/R-Werte groß, und ein Fehler von 0,1 X-E. in λ kann einen Fehler von 1 Einheit in ν/R für die kürzesten Wellenlängen mit sich bringen. Es ist darum schwierig, sichere Schlüsse zu ziehen. Nur bei den Alkalimetallen Rb und besonders bei Cs treten solche Knicke mit einiger Sicherheit hervor. Die K-Niveaukurve ist jedoch im Verhältnis zu den anderen Niveaukurven so steil und die Änderung der Steigung so wenig ausgeprägt, daß in einem graphischen Bild, wo man $\sqrt{\nu/R}$ wie gewöhnlich als Funktion der Ordnungszahl darstellt, die Knicke nicht deutlich hervortreten würden. Es ist daher zweckmäßiger, die Differenz zwischen $\sqrt{\nu/R}$ einander naheliegender Elemente zu bilden und diese Differenz als Funktion der Ordnungszahl darzustellen. Tabelle 16 und Fig. 12 enthalten die Resultate. Hier wurde dieselbe Untersuchung auch für die Linien $K\alpha_1$, $L\alpha_1$, $L\beta_1$ und $L\gamma_1$ ausgeführt, und in allen Fällen mit demselben Resultat.

Vergleichung zwischen den Resultaten verschiedener Untersuchungen der Wellenlängen innerhalb der K-Serie. Das K-Spektrum für Cu ist von mehreren Forschern untersucht worden. Siegbahn und Hjalmar[3]) haben eine Zusammenstellung ihrer Resultate gegeben. Auch über Mo gibt es von verschiedenen Seiten Messungen, die von Allison und Armstrong[4]) zusammengestellt sind. Die wichtigsten

erstaunlich große Abweichungen zeigen, so z. B. für La 40 X-E. und für Ce 0,76 X-E. Die neuen Werte gruppieren sich unregelmäßig um eine von Cs aus allmählich sinkende Kurve, welche also nicht die in Fig. 11 gezeichneten Knicke bei La und Ce zeigt.

[1]) ZS. f. Phys. **12**, 342, 1923.

[2]) l. c. Phil. Mag. **49**, 521, 1925.

[3]) Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **19** A, 1, 1925.

[4]) Phys. Rev. **26**, 701, 1925.

Messungsreihen sind hier in Tabelle 17 wiedergegeben und mit einem neuen Resultat verglichen.

Die Werte der beiden letzten Versuchsreihen sind wegen der Einwirkung der Temperatur und der Brechung der Röntgenstrahlen korrigiert.

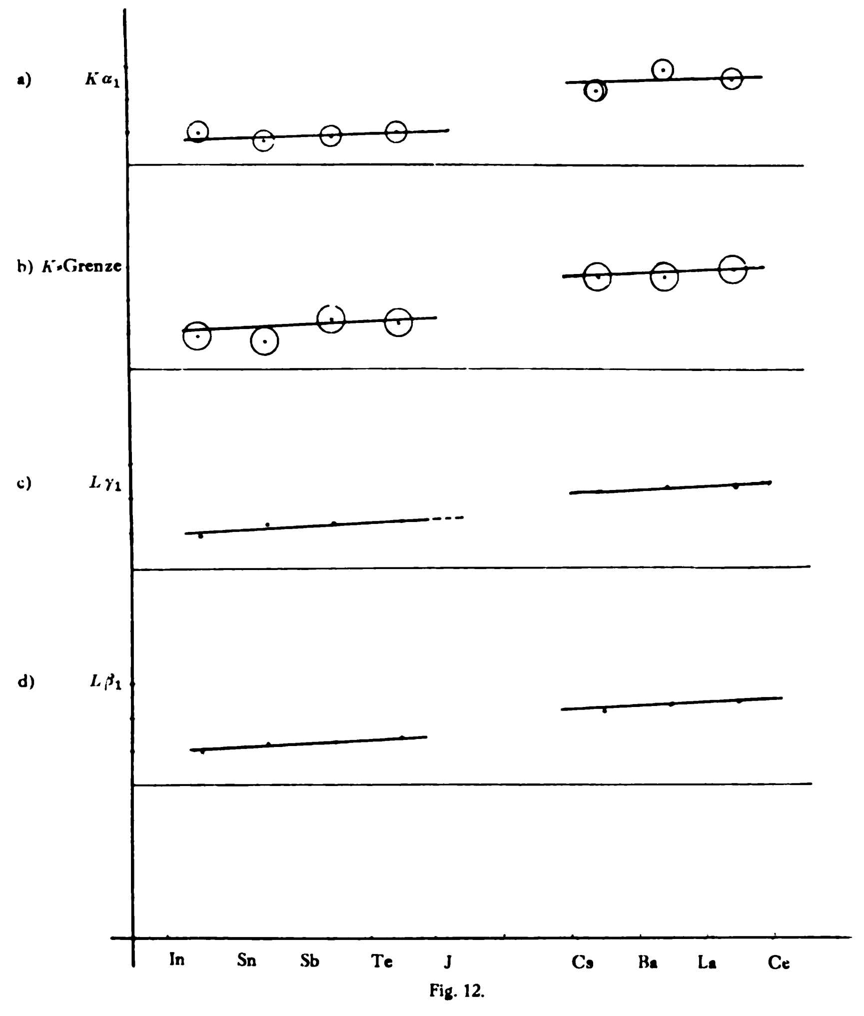


Fig. 12.

Aus Bonn sind von Weber[1]), Lang[2]) und Schrör[3]) einige Bestimmungen von Wellenlängen innerhalb der K-Serie veröffentlicht. Die

1) ZS. f. wiss. Photogr. **23**, 149, 1925.
2) Ann. d. Phys. **75**, 489, 1925.
3) Ebenda **80**, 297, 1926.

Tabelle 17.

	α_2	α_1	β_3	β_1	β_2	Abs. Gr.
Duane und Patterson ($d = 3,028$)	712,12	707,83	631,10		619,7	618,42
Leide ($d = 3,02904$). .	712,08	707,80	631,24		619,69	618,48
Allison und Armstrong ($d = 3,02904$)	712,078	707,768	631,571	631,009	619,737	618,51
Siegbahn und Larsson ($d = 3,02904$)	712,105	707,831	631,543	630,978	619,698	—

Tabelle 18. Vergleichung zwischen den Resultaten aus Bonn und denen des Verfassers.

Nr.	Element		Leide	Weber	Lang	Schrör
30	Zn	α_2	1435,87	1435,96	1435,90	1435,87
		α_1	1432,06	1432,03	1432,00	1432,07
		β_1	1292,60	1292,65	1292,72	1292,75
34	Se	α_2	1106,43	—	—	1106,38
		α_1	1102,42	—	—	1102,44
		β_1	990,25	—	—	990,11
39	Y	α_2	831,19	—	—	831,22
		α_1	827,01	—	—	827,03
		β_1	739,31	—	—	739,01
41	Nb	α_2	748,82	—	—	748,78
		α_1	744,57	—	—	744,53
		β_1	664,49	—	—	663,95
42	Mo	α_2	712,08	—	—	711,94
		α_1	707,80	—	—	707,60
		β_1	631,24	—	—	630,83
44	Ru	α_2	646,15	—	—	645,78
		α_1	641,81	—	—	641,54
45	Rh	α_2	616,41	—	—	616,36
		α_1	612,05	—	—	611,99
46	Pd	α_2	588,58	—	588,45	—
		α_1	584,19	—	584,21	—
		β_1	519,74	—	519,61	—
47	Ag	α_2	562,64	562,31	562,49	—
		α_1	558,21	558,02	558,20	—
		β_1	496,33	—	496,07	—
48	Cd	α_2	538,29	—	538,27	—
		α_1	533,86	—	533,94	—
		β_1	474,29	—	474,13	—
50	Sn	α_2	493,95	493,83	493,84	—
		α_1	489,48	489,68	489,51	—
		β_1	434,40	434,63	434,90	—

Werte sind in Tabelle 18 mit denen des Verfassers verglichen. Sie sind mit einem Seemannschen Schneidenspektrographen gewonnen und sind entweder bei konstanter Temperatur ausgeführt oder für die Einwirkung der Temperatur korrigiert. Als Gitter ist Kalkspat mit der Gitterkonstante = 3,02904 X-E. benutzt.

Die Werte aus Bonn sind auf einen Standardwert der Cu *K*-Linie = 1537,30 X-E. bezogen. Die von Weber erhaltenen Werte für Sn sind in dritter Ordnung relativ zu Pb $L\alpha_1$ bestimmt.

Mit Ausnahme von Mo und Ru stimmen die Werte der α-Linien sehr gut überein. Dagegen ist die Übereinstimmung der β_1-Linie nicht befriedigend. Dies hat ohne Zweifel seinen Grund in der Existenz der β_3-Linie. Bei einem Spektrographen, wo die Auflösungsfähigkeit nicht genügend ist, um β_3 von β_1 in erster Ordnung zu trennen, fallen die von diesen beiden Linien herrührenden Spaltbilder einander so nahe, daß man auf der Platte eine einzige Linie bekommt, die aber breiter ist als eine einfache Linie, z. B. $K\alpha_1$. Die Breite dieser Linie ist von der Auflösungsfähigkeit des Spektrographen abhängig. Bei den hier zu vergleichenden Messungsreihen ist die Auflösungsfähigkeit sehr verschieden. Der Abstand Spalt–Platte beträgt 119,4466 mm bei Weber und 297,44 mm bei dem Verfasser. Es ist darum zu erwarten, daß die Werte des Verfassers höher ausfallen als die in Bonn erhaltenen. Ein Vergleich zeigt eben dies Verhältnis. Als Röntgennormale ist die β_1-Linie als nicht geeignet anzusehen.

Weiter hat Cork[1]) Wellenlängenmessungen für mehrere Elemente zwischen 56 Ba und 68 Er ausgeführt. Sein Spektrograph ist nach einem von Rutherford und Andrade angegebenen Prinzip konstruiert. Der Abstand Spalt–Platte betrug 422,78 ± 0,02 mm. Die Überein-

Tabelle 19.

Nr.	Element	α_2		α_1		$\beta_{1 \cdot 3}$		β_2	
		C. u. S.	L.	C. u. S.	L.	C. u. S.	L.	C. u. S.	L.
50	Sn	494,06	493,95	489,66	489,48	434,68	434,40	425,13	424,86
51	Sb	474,00	473,87	469,54	469,31	416,42	416,23	407,20	407,10
52	Te	455,04	454,91	450,51	450,37	399,29	399,26	390,49	390,37
53	J	436,94	437,03	432,43	432,49	383,54	383,29	374,61	374.71
55	Cs	403,98	404,11	399,48	399,59	—	—	—	—
56	Ba	388,91	388,99	384,31	384,45	—	—	—	—
57	La	374,60	374,66	369,96	370,04	—	—	—	—
58	Ce	360,97	361,10	356,37	356,47	—	—	—	—
60	Nd	335,96	335,95	331,31	331,25	—	—	—	—
62	Sa	313,20	313,02	308,54	308,33	—	—	—	—
63	Eu	302,69	302,65	297,99	297,90	—	—	—	—
64	Gd	292,41	292,61	287,73	287,82	—	—	—	—
65	Tb	282,94	282,86	278,19	278,20	—	—	—	—
66	Dy	273,64	273,75	268,87	269,03	—	—	—	—
68	Er	256,72	256,64	251,99	251,97	—	—	—	—
70	Ad	240,99	240,98	236,22	236,28	—	—	—	—

[1]) Phys. Rev. **25**, 197, 1925.

stimmung seiner Werte mit den hier mitgeteilten war nicht gut. In Arbeiten aus jüngster Zeit haben Cork und Stephenson[1]) dieselbe Elementenreihe aufs neue durchgemessen. Die von Cork mitgeteilten Werte sind hier wegen eines Fehlers in der Bestimmung des Abstandes Spalt—Platte korrigiert, und außerdem sind neue Bestimmungen mit einem größeren Spektrographen ausgeführt, dessen Plattenabstand 755,93 mm betrug. Die Genauigkeit wird zu 0,1 X-E. angegeben. Die Werte der β_1-Linien sind etwas weniger genau. Die Untersuchungen von Cork und Stephenson umfassen jetzt alle Elemente zwischen 50 Sn bis 83 Bi, mit Ausnahme von 67 Ho. Die Werte der neuen Messungen zeigen gute Übereinstimmung mit denen des Verfassers. Tabelle 19 gibt eine Vergleichung.

[1]) Phys. Rev. **27**, 138, 530, 1926.

Berichtigung

zur Arbeit „Über die Polarisation des Lichtes in trüben Medien. II." [1]).

Von G. I. Pokrowski.

Alle Werte von S auf den Seiten 723 und 726 sind nicht in μ, wie es angegeben ist, sondern in einer relativen Einheit gleich 0,5 μ gemessen. Entsprechende Werte von S in den Tabellen 2 bis 7 sind dagegen in μ ausgedrückt.

In den Fig. 8 und 9 (S. 726) ist nicht der Wert von Θ, sondern von $180^0 - \Theta$ auf der Abszissenachse abgetragen.

[1]) ZS. f. Phys. **37**, 722, 1926.

Über den Zeemaneffekt und die Struktur des Bogenspektrums von Kupfer[1]).

Von **L. A. Sommer** in Göttingen, zurzeit Cambridge (U. S. A.).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1926.)

Im Bogenspektrum des Kupfers wird mit Hilfe von Zeemaneffektmessungen am großen Konkavgitter neben dem seit langem bekannten alkaliähnlichen Dublett-termsystem ein zweites Termsystem nachgewiesen, welches Dublett- und Quartett-terme besitzt. Während das erste (alkaliähnliche) Termsystem Atomzuständen entspricht, in welchen das Leuchtelektron um einen Rumpf mit zehn 3_3-Elektronen kreist, ist das zweite Termsystem Atomzuständen zuzuordnen, in denen sich das Leuchtelektron um einen Rumpf mit neun 3_3-Elektronen und einem 4_1-Elektron bewegt. Seriengrenzbetrachtungen zeigen, daß zur Abtrennung eines 3_3-Elektrons aus dem alkaliähnlichen Cu-Atom 10,9 Volt erforderlich sind, während das 4_1-Elektron bekanntlich mit 7,6 Volt Energie im Cu-Atom gebunden ist. Im Kupferbogen sind etwa 660 Linien gemessen, davon sind etwa 30 Linien als Kombinationen des ersten Termsystems serienmäßig geordnet. Es gelingt, weitere 340 Linien als Übergänge zwischen 90 Niveaus des ersten und zweiten Termsystems quanten-theoretisch zu deuten. Termtabelle. Graphische Termdarstellung. Vergleich des empirischen und theoretischen Termschemas. Terme und Seriengrenzen (graphisch). Allgemeinere Formulierung der Auswahlregel für k bei Sprüngen von einem oder mehreren Elektronen. Tabelle der klassifizierten Linien. Kritik früherer Arbeiten.

Einleitung.

Im Kupferspektrum ist seit langem ein alkaliähnliches Dublettspektrum bekannt, welches von Rydberg[2]) und von Kayser und Runge[3]) in Serien geordnet worden ist. Es zerfällt bekanntlich in eine Hauptserie, zwei Nebenserien und eine Bergmannserie. Es war seit langem auffallend, daß das Cu-Spektrum außer diesen Linien eine große Anzahl weiterer Bogenlinien hat. Im ganzen sind mehr als 500 solcher Linien gemessen, die bei Bogenanregung mit größerer Intensität auftreten als bei Funkenanregung. Rydberg[4]) hat sich schon um die Ordnung dieser Linien bemüht. Er findet einzelne Linienzusammenhänge, von denen er sagt: „connections, which I never observed before". Das Vorhandensein dieser Linien legt es nahe, anzunehmen, daß außer dem be-

[1]) Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 18. Juli 1926 in Göttingen und auf der 89. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte vom 19. bis 25. September 1926 in Düsseldorf.

[2]) J. R. Rydberg, La Constitution des spectres d'Emission. Memoir présenté à l'Académie Royal des Sciences, November 1889.

[3]) H. Kayser und C. Runge, Über die Spektren der Elemente. Abhandl. d. Berl. Akad. 1892.

[4]) J. R. Rydberg, Astrophys. Journ. 6, 239, 1897.

kannten Dublettsystem noch ein zweites Termsystem vorhanden sein müsse, welches ebenfalls dem neutralen Cu-Atom zuzuordnen sei. Diese Annahme wird gestützt durch die Existenz eines von Randall[1]) angegebenen Termes X (49062,6 cm^{-1}), der nach Paschen-Götze[2]) die Zeemanaufspaltung eines $^2D_2$-Termes hat. Er kombiniert intensiv mit Termen des ersten Bogenspektrums, läßt sich aber in keiner Weise in das bekannte Dublettermsystem einordnen.

Vom Standpunkt der Bohrschen Theorie des periodischen Systems läßt sich das Auftreten zweier Termsysteme des Kupfers folgendermaßen verstehen. Das Cu-Atom hat außerhalb der L-Schale die Elektronenanordnung

n_k . . .	3_1	3_2	3_3	4_1
Cu . . .	2	6	10	1

Das erste Termsystem des Cu entsteht wie die Dublettsysteme der Alkalien dadurch, daß das 4_1-Elektron angeregt wird und als Leuchtelektron auftritt. Im Gegensatz zu den Alkalien ist aber Cu nicht nur einwertig, sondern auch zweiwertig, d. h. daß außer diesem 4_1-Elektron ein weiteres Elektron verhältnismäßig locker gebunden und leicht anregbar sein muß. Wenn dieses Elektron statt des 4_1-Elektrons Leuchtelektron ist, entsteht ein zweites Termsystem, welches ebenfalls dem neutralen Cu-Atom zuzuordnen ist. Daß dieses zweite Elektron speziell der 3_3-Schale entnommen wird, dafür haben wir eine spektroskopische Evidenz: Der tiefste Term des zweiten Termsystems ist ein D-Term. Er entspricht folgendem Atomzustand:

n_k . . .	3_1	3_2	3_3	4_1
Cu . . .	2	6	9	2

Die Kenntnis dieser Anordnung gestattet uns, einige Folgerungen über den Charakter der Linien des zweiten Termsystems zu ziehen. Dazu vergleichen wir diese Cu-Elektronenkonfiguration mit den entsprechenden von Eisen, Kobalt und Nickel:

n_k . . .	3_1	3_2	3_3	4_1
Fe . . .	2	6	6	2
Co . . .	2	6	7	2
Ni . . .	2	6	8	2
Cu . . .	2	6	9	2

Von Fe bis Cu wird, wie man sieht, die 3_3-Schale schrittweise ausgebaut. Im Eisenspektrum sind die Regeln der Multiplettstruktur, insbesondere

---

[1]) H. M. Randall, Ann. d. Phys. **33**, 741, 1910.

[2]) F. Paschen und R. Götze, Seriengesetze der Linienspektren. Berlin, J. Springer, 1922.

die Landésche g-Formel in den bisher analysierten Termen gültig. Das bedeutet modellmäßig, daß die Wechselwirkung der Bahnimpulse k_i der Elektronen untereinander groß ist gegen die Wechselwirkung dieser Bahnimpulse mit den Eigenimpulsen s_i der Elektronen, die zum magnetischen Elektron Veranlassung geben. Beim Einbau weiterer Elektronen in die 3_3-Schale wird die Kopplung der k_i untereinander relativ zu ihrer Kopplung mit den s_i geringer. In der Tat verlieren die Regeln der Multiplettstruktur von Co über Ni teilweise an Gültigkeit, und zwar um so mehr, je weiter man zu höheren Termen übergeht. Nach Anlagerung eines 9. Elektrons in die 3_3-Schale wird sich im Cu-Atom die Wechselwirkung der k_i weiter verkleinern. Tatsächlich versagt die Intervallregel vollständig, die Intensitätsregel und Landésche g-Formel scheinen nur qualitative Gültigkeit zu haben, jedoch ist die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Daten so weitgehend, daß die quantenmäßige Deutung der bisher gefundenen Energieniveaus — allerdings nicht ohne Schwierigkeiten — mit Hilfe dieser Regeln bis auf einige Zweifelsfälle bei höher liegenden Termen durchgeführt werden konnte.

Frühere Untersuchungen.

Die Untersuchungen über das Kupferspektrum sind so zahlreich, daß wir an dieser Stelle die Ergebnisse nicht im einzelnen würdigen können. Wir besprechen hier nur die neueren Arbeiten, insofern sie für die vorliegende Untersuchuug von Wichtigkeit sind, und verweisen betreffs weiterer Literaturangaben auf die Zusammenstellung im Handbuch der Spektroskopie [1]). Die in dieser Arbeit benutzten neueren Messungen im Linienspektrum des Cu sind von mehreren Spektroskopikern [2]) ausgeführt worden. In letzter Zeit wurden von verschiedenen Beobachtern Ab-

---

[1]) H. Kayser und H. Konen, Handbuch d. Spektroskopie, Bd. 7. Leipzig, Hirzel, 1924.

[2]) F. Exner und E. Haschek, Die Spektra der Elemente bei normalem Druck, Leipzig u. Wien bei Deutike, 1911 u. 1912, 2. Aufl.; K. Hasbach, Das Bogen- und Funkenspektrum des Kupfers nach internationalen Normalen, ZS. f. wiss. Photogr. **13**, 399, 1914; W. Huppers, Neue Messungen der Bogenspektra einiger Metalle unterhalb 3200, ebenda **13**, 46, 1913; M. Aretz, Über den langwelligen Teil des Kupferfunken- und Kupferbogenspektrums, ebenda **9**, 256, 1910; J. M. Eder und E. Valenta, Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektren, Wien. Ber. **119** [2a], 519, 1910; W. F. Meggers, Wave-length measurements in spectra from 5600 A to 9600, Sc. Pap. Bur. of Stand. Nr. 312, 1918; S. Piña de Rubies, Nuevas rayas del cobre y de la plata entr 2300 Å en el espechro de arco en el aire, Ann. Soc. Espan. de Fis. y Quim. **12**, 215, 1917; F. Handke, Untersuchungen im Gebiete der Schumanstrahlen, Dissert. Berlin 1909.

sorptionsmessungen [1]) im Cu-Spektrum gemacht, durch welche die Ergebnisse der Analyse des Spektrums wesentlich gestützt werden. Shenstone [2]) mißt die Emission von Cu im Niederspannungsboden von 7,8 Volt und regt Linien mit der Methode des Elektronenstoßes an. Resultate dieser Absorptions- und Emissionsbeobachtungen sind in der Arbeit von Frl. Stücklen [3]) zusammengestellt. Weiter hat Shenstone [4]) im zweiten Bogenspektrum des Cu eine große Zahl Energieniveaus festgestellt mit den Werten (Zählung vom Grundterm $^2S_1 = 62\,308{,}0$ cm^{-1} aus):

23 289,4	17 392,2	5656,4	— 9619,1
22 194,0	17 345,2	4888,9	— 9708,6
21 364,3	16 487,4	3943,1	— 9758,9
21 154,7	16 429,0	— 95,2	— 9785,0
20 745,2	16 135,4	— 640,2	— 10 890,7
20 005,5	15 709,8	— 1276,4	— 10 996,5
18 794,1	7 523,9	— 8690,0	— 14 722,0
18 581,9	7 280,3	— 8819,7	— 14 760,1
17 901,8	6 278,2	— 8870,1	
17 763,9	5 964,1	— 8960,1	

Die Realität dieser Niveaus wurde geprüft und bestätigt und als Grundlage der vorliegenden Untersuchung benutzt. Die von Shenstone angegebenen Niveaus 5026,2 und wahrscheinlich auch 4358,4 halten wir nicht für real. Shenstone gelingt die Deutung des von Ruark und Werner [5]) gefundenen Grundniveaus des zweiten Termsystems mit der Wellenzahl 51 005,5. Es ist ein $^2D_3$-Term. Neuere Bemerkungen von Shenstone [6]) und eine Zeemaneffektuntersuchung von Beals [7]), welche erschienen, als die vorliegende Arbeit im Gange war, sollen beim Vergleich mit den eigenen Ergebnissen diskutiert werden [8]).

---

[1]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **18**, 169, 1923; W. Gerlach, Festschr. d. Phys. Vereins Frankfurt, 1924; H. Stücklen, ZS. f. Phys. **34**, 562, 1925; A. G. Shenstone, Phil. Mag. **49**, 951, 1925; R. V. Zumstein, Phys. Rev. **25**, 523, 1925; T. Hori, Sc. Pap. of the Institute of Physical and Chemical Research, Nr. 48, Tokyo.

[2]) A. G. Shenstone, Nature **112**, 100, 1923; **114**, 501, 1924; Phil. Mag. **49**, 951, 1925.

[3]) H. Stücklen, ZS. f. Phys. **34**, 562, 1925.

[4]) A. G. Shenstone, Nature **116**, 467, 1925; Phil. Mag. **49**, 951, 1925.

[5]) N. Bohr, Ann. d. Phys. **41**, 1923, Anm. auf S. 268.

[6]) Phys. Rev. **25**, 582, 1925; **27**, 511, 1926.

[7]) Proc. Roy. Soc. (A) **111**, 168, 1926.

[8]) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen hat Shenstone weitere Ergebnisse der Untersuchung des Cu-Spektrums veröffentlicht. Die Resultate, die in der Notiz (Science, Juni 1926) mitgeteilt sind, stimmen mit den unserigen überein, dagegen weicht Shenstone bezüglich der Deutung der höher liegenden

Eigene Untersuchungen.

1. Experimentelles. Die Arbeit wurde in Angriff genommen, um mit Hilfe der Messung von Zeemaneffekten am großen Konkavgitter die Termstruktur des Bogenspektrums von Cu zu untersuchen. Die Apparatur ist im wesentlichen die gleiche, wie sie vom Verfasser zur Messung von Zeemaneffekten im Rutheniumspektrum[1]) verwandt worden ist. Als Lichtquelle diente die Backsche Vakuumbogenlampe mit Wolframzündstift als Abreißkathode[2]). Das Magnetfeld lieferte ein wassergekühlter Duboisscher Halbringmagnet größeren Formats der Firma Hartmann und Braun, welcher bei einem Interferrikum von 4 mm bei Dauerbelastung maximal ein Feld von 35 000 Gauß gibt.

Das große Rowlandgitter, welches dem Institut von Geheimrat Runge freundlichst zur Verfügung gestellt ist, wurde in der für Zeemaneffektmessungen vorteilhaften Runge-Paschenschen Aufstellung[3]) benutzt.

Es erforderte besondere Sorgfalt, einen im Magnetfeld ruhig stehenden lichtstarken Kupferbogen zu erzeugen. Nach mancherlei Vorversuchen und Probeaufnahmen wurden im Laufe von mehreren Wochen vier Aufnahmen über den ganzen Gitterkreis unter verschiedenen Versuchsbedingungen gemacht. Jede Aufnahme besteht aus 50 Platten im Format von je 5 × 15 cm und reicht von der ersten bis in die vierte Gitterordnung. Bei der ersten Aufnahme wurde Elektrolytkupfer in einer Wasserstoffatmosphäre von 20 cm Quecksilberdruck verdampft. Stromstärke, Selbstinduktion, Zündungszahl der Abreißkathode, Dicke der Elektroden, Gasdruck in der Lampe wurden vor Beginn der Belichtung passend reguliert, bis der Bogen einigermaßen gleichmäßig ruhig und lichtstark

Terme des zweiten Termsystems (Phys. Rev. 28, 449, 1926) erheblich von unserer Auffassung ab. Shenstone benutzt zur Deutung der Terme hauptsächlich Intensitätsangaben, wir verwenden Zeemaneffektmessungen. Wenn auch einige der in Frage kommenden Zeemaneffekte nicht ganz aufgelöst sind, so ist zu bedenken, daß die tieferen Terme dieser zu deutenden Kombinationen bereits aus anderen Messungen bekannt sind, wodurch die Analyse der Effekte wesentlich erleichtert wird. Wir haben auf die Verwendung der Intensitätsangaben zur Deutung dieser Termgruppen verzichtet, weil die Kombinationen im allgemeinen mit geringer Intensität auftraten und die Intensitätsschätzungen verschiedener Autoren in einer Weise voneinander abweichen (vgl. Tabelle 5), daß uns ihre Verwendbarkeit zur Analyse dieser hochliegenden Terme fraglich erscheint. Bezüglich der Einzelheiten verweisen wir auf die Arbeiten selbst.

[1]) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. 37, 1, 1926.

[2]) E. Back, Ann. d. Phys. 70, 333, 1923; ZS. f. Phys. 15, 206, 1923.

[3]) C. Runge und F. Paschen, Abhandl. d. Berl. Akad. (Anhang) 1902.

brannte. Bei der zweiten Aufnahme war es nicht notwendig, die Versuchsbedingungen sehr sorgfältig gegeneinander abzustimmen, da eine Messingelektrode zur Erzeugung des Cu-Spektrums benutzt wurde. Diese Beimischung von Zn zum Cu wirkt auf die Konstanz des Bogens günstig, da Zn einen verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt hat; jedoch muß man dafür eine beträchtliche Schwächung der Intensität der Cu-Linien in Kauf nehmen. Die dritte und vierte Aufnahme wurden mit Elektrolytkupfer in Luft von 10 cm Druck gemacht, wobei die Breite des Spaltes der Gitterapparatur variiert wurde. Der Bogen brannte bei einer Stromstärke von 4 bis 5 Amp. in der gewünschten Form, jedoch traten die Cyanbanden mit erheblicher Intensität auf und verdeckten einen Teil der Cu-Zeemaneffekte. Die Expositionszeiten schwankten für jede Aufnahme zwischen $2^1/_2$ bis $3^1/_2$ Stunden. Zur Bestimmung des Magnetfeldes wurde vor jeder Cu-Aufnahme etwas Zn im Vakuumbogen verdampft. Dabei bleiben Spuren des Metalls an der Abreißkathode haften, welche genügten, um bei eingeschaltetem Felde die Zeemaneffekte des Zinks mit ausreichender Intensität zu erzeugen, woraus sich bei den verschiedenen Aufnahmen Feldstärken von 28000 bis 30000 Gauß ergaben, mit einem Fehler von $^1/_2$ Proz. Als Vergleichsspektrum wurde das Fe-Spektrum gewählt.

Sämtliche Aufnahmen wurden zur Untersuchung des Spektrums herangezogen. Es gelang nicht, die Cu-Zeemaneffekte sehr scharf zu bekommen, während die auf allen Aufnahmen vorhandenen Effekte des Wolframs (Metall der Abreißkathode) scharf waren. Das ist offenbar darauf zurückzuführen, daß auch im feldfreien Spektrum sehr viele Linien unscharf sind (vgl. Intensitätsangaben der Wellenlängentabelle am Ende der Arbeit). Außerdem hat eine Anzahl Linien, insbesondere alle Kombinationen mit dem tiefsten Term ^2D, des zweiten Termsystems, Trabanten, welche die Aufspaltung der Hauptlinien mehr oder weniger verwischen. Immerhin gelang es, eine Reihe Zeemaneffekte so genau zu messen, daß die Termbestimmung durchgeführt werden konnte. Das Ergebnis der Messungen zeigt Tabelle 1.

2. Die Zeemaneffektmessungen. Die Messungen sind so angeordnet, daß man sogleich aus der Zusammenstellung ersehen kann, in welcher Weise jeder Term des ersten und zweiten Termsystems durch Zeemaneffektmessungen gestützt ist. In der ersten Spalte stehen die Terme ihrer Größe nach geordnet[1]). Terme des ersten (alkaliähnlichen)

---

[1]) Die Zählung beginnt mit dem tiefsten Term des Spektrums ($1\,^2S_1$ $= 62\,308{,}0\,\mathrm{cm}^{-1}$), Terme des ersten Termsystems sind zur Unterscheidung von den Termen des zweiten Systems mit Laufzahlen (effektiven Quantenzahlen) versehen.

Systems sind zur Unterscheidung von den Termen des zweiten Systems mit Laufzahlen (effektiven Quantenzahlen) versehen worden. Soweit aus den beobachteten Zeemaneffekten die g-Werte der kombinierenden Terme einzeln berechnet werden konnten, sind sie in der Tabelle verzeichnet. Wo eine detaillierte Ausmessung der Effekte wegen ungenügender Auflösung nicht möglich war, konnten nur die vermuteten Termkombinationen (letzte Spalte) angegeben werden. Die aus diesen Übergängen nach Landé[1]) berechneten Zeemantypen sind in der mittleren Spalte mit den beobachteten Aufspaltungen zum Vergleich zusammengestellt (Tabelle 1).

3. Energieniveaus im Kupferspektrum. Die Mehrzahl der Energiestufen des zweiten Bogenspektrums ist von Shenstone angegeben worden (vgl. S. 714). Beals hat einige neue Niveaus gefunden, nämlich 21 399,0, 3031,2, — 2164,3. Verfasser konnte die Reihe der Energiestufen wesentlich erweitern (die folgenden Zahlen bedeuten die Termwerte der Niveaus, bezogen auf den Grundterm $^2S_1 = 62\,308{,}0\ \mathrm{cm}^{-1}$):

12 957,7	— 8 790,1	— 13 264,8
4 402,4	— 8 982,1	— 13 434,1
4 188,1	— 9 670,6	— 14 772,3
3 772,1	— 9 796,7	— 15 545,9
3 166,2	— 9 843,1	— 15 591,1
1 998,7	— 10 425,3	— 18 778,1
— 2 319,8	— 10 641,4	— 19 673,7
— 4 831,4	— 10 796,9	— 20 052,4
— 5 664,0	— 12 801,3	— 21 381,4
— 8 431,8	— 12 955,5	— 23 138,6
— 8 545,3	— 13 138,8	

4. Die quantentheoretische Deutung des Spektrums. Zunächst lassen sich die beiden Niveaus 12 957,7 und 4402,4 als die Terme $3\,^2P_1$ und $5\,^2F_{3,4}$ des ersten Termsystems deuten. Sie sind zwar von Paschen-Götze[2]) und Fowler[3]) an dieser Stelle vermutet, aber bisher nicht durch Beobachtung nachgewiesen worden. Die Terme werden sichergestellt durch die beobachteten Linien λ 2768,89, ν 36 104,86 ($^2D_2 - 3\,^2P_1$) und λ 2238,43, ν 44 660,20 ($^2D_3 - 5\,^2F_3$) und λ 2140,60, ν 46 701,04 ($^2D_3 - 5\,^2F_{3,4}$). Es wird angenommen, daß einige bisher ungedeutete Niveaus, nämlich 7523,9, 7280,3, 3772,1, 3166,2, 3031,2, 1998,7, soweit ihre Realität sicher ist, sich ebenfalls als höhere

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923.

[2]) F. Paschen und R. Götze, Seriengesetze der Linienspektren. Berlin, J. Springer, 1922.

[3]) A. Fowler, Report on series in line spectra. London 1922.

Tabelle 1. Tabelle der Zeemaneffekte.

Term	λ	Zeemaneffekt [1])	g-Wert	Term	g-Wert	Term	Termkombination
$1\,^2S_1$	3273,97	beob.: (0,66), 1,34	2,00		0,69		$1\,^2S_1 - 2\,^2P_1$
		ber.: (0,67), 1,33	2,00	$^2S_1$	0,67	$^2P_1$	
	3247,55	beob.: ($\overline{0,33}$), $\overline{1,00}$, 1,67	1,99		1,33		$1\,^2S_1 - 2\,^2P_2$
		ber.: ($\overline{0,33}$), $\overline{1,00}$, 1,67	2,00	$^2S_1$	1,33	$^2P_2$	
	2492,14	beob.: ($\overline{0,00}$), $\overline{1,80}$					$1\,^2S_1 - {}^4P_2$
		ber.: ($\overline{0,13}$), $\overline{1,60}$, 1,87					
$^2D_3$	5105,58	beob.: $\overline{1,10}$					$^2D_3 - 2\,^2P_2$
		ber.: ($\overline{0,07}$, 0,20), $\overline{1,00}$, 1,14, 1,27, 1,40					
	3337,85	beob.: ($\overline{0,00}$), $\overline{1,28}$					$^2D_3 - {}^4F_4$
		ber.: ($\overline{0,02}$, 0,06, 0,10), $\overline{1,31}$, 1,30, 1,26, 1,22, 1,18, 1,14					
	3073,80	beob.: $\overline{0,64}$, $\overline{1,51}$					$^2D_3 - {}^2F_3$
		ber.: (0,17, 0,51, $\overline{0,86}$), 1,71, 1,37, $\overline{1,03}$, 0,69, 0,34					
	3010,84	beob.: (0,00), $\overline{1,15}$					$^2D_3 - {}^4\overline{D}_3$
		ber.: (0,09, 0,26, $\overline{0,43}$), 1,63, 1,46, $\overline{1,29}$, 1,12, 0,94					
	2961,18	beob.: (0,00) $\overline{1,17}$					$^2D_3 - {}^2F_4$
		ber.: ($\overline{0,03}$, 0,09, 0,14), $\overline{1,00}$, 1,06, 1,12, 1,17, 1,23, 1,29					
	2882,94	beob.: (0,00) $\overline{1,16}$					$^2D_3 - {}^2P_2$
		ber.: ($\overline{0,07}$, 0,20), $\overline{1,00}$, 1,14, 1,27, 1,40					
	2824,38	beob.: (0,00), 1,23	1,23		1,23		$^2D_3 - {}^2\overline{D}_3$
		ber.: (0,00), 1,20	1,20	$^2D_3$	1,20	$^2\overline{D}_3$	
	2618,38	beob.: (0,00), 1,12					$^2D_3 - 3\,^2P_2$
		ber.: ($\overline{0,07}$, 0,20), $\overline{1,00}$, 1,14, 1,27, 1,40					
	2230,07	beob.: (0,00), 1,05					$^2D_3 - {}^2F_4^1$
		ber.: (0,03, 0,09, 0,14), $\overline{1,00}$, 1,06, 1,12, 1,17, 1,23, 1,29					
	2214,56	beob.: (0,00), 1,18					$^2D_3 - {}^2P_2^1$
		ber.: (0,07, 0,20), 1,00, 1,14, 1,27, 1,40					

Term	λ		Aufspaltung[1]	g		g		Kombination
	2199,65	beob.:	(0,00), 1,17	1,17		1,17		$^2D_3 - {}^2\overline{D}_3^1$
		ber.:	(0,00), 1,20	1,20	$^2D_3$	1,20	$^2\overline{D}_3^1$	
$^2D_2$	3609,30	beob.:	($\overline{0,97}$), $\overline{0,00}$					$^2D_2 - {}^4P_1$
		ber.:	($\overline{0,93}$), $\overline{0,13}$, 1,73					
	3530,39	beob.:	($\overline{0,00}$), $\overline{1,14}$					$^2D_2 - {}^4F_3$
		ber.:	($\overline{0,11}$, 0,34), 1,37, 1,14, 0,91, 0,69					
	3194,10	beob.:	(0,44), $\overline{1,05}$					$^2D_2 - {}^4\overline{D}_2$
		ber.:	(0,20, $\overline{0,60}$), 1,40, $\overline{1,00}$, 0,60					
	3063,42	beob.:	$\overline{0,52}$ $\overline{1,18}$					$^2D_2 - {}^2P_2$
		ber.:	(0,27, $\overline{0,80}$), 1,60, $\overline{1,06}$, 0,53					
	2997,36	beob.:	(0,21, 0,68), $\overline{1,85}$	0,80		1,22		$^2D_2 - {}^2\overline{D}_3$
		ber.:	($\overline{0,20}$, 0,60), $\overline{1,80}$, 1,40, 1,00, 0,60	0,80	$^2D_2$	1,20	$^2\overline{D}_3$	
	2768,89	beob.:	(0,00), 0,96					$^2D_2 - 3\,{}^2P_1$
		ber.:	(0,07), 0,73, $\overline{0,87}$					
	2369,88	beob.:	(0,00), $\overline{1,13}$					$^2D_2 - 4\,{}^2F_3$
		ber.:	($\overline{0,03}$, 0,09, $\overline{0,94}$), 0,89, 0,83, 0,77					
	2263,09	beob.:	(0,00), 0,79					$^2D_2 - {}^2P_1^1$
		ber.:	(0,07), 0,73, $\overline{0,87}$					
	2227,74	beob.:	(0,00), 0,79					$^2D_2 - {}^2F_3^1$
		ber.:	($\overline{0,03}$, 0,09), $\overline{0,94}$, 0,89, 0,83, 0,77					
	2215,65	beob.:	(0,00), 0,96	0,96		0,96	$^2\overline{D}_2^1$	$^2D_2 - {}^2\overline{D}_2^1$
		ber.:	(0,00), 0,80	0,80	$^2D_2$	0,80		
$2\,{}^2P_1$	5153,26	beob.:	($\overline{0,00}$), $\overline{0,89}$	0,67*		0,82	$^2D_2$	$2\,{}^2P_1 - 3\,{}^2D_2$
		ber.:	($\overline{0,07}$), 0,73, $\overline{0,87}$	0,67	$^2P_1$	0,80		
	4480,38	beob.:	(0,65), 1,33	0,68		1,98	$^2S_1$	$2\,{}^2P_1 - 3\,{}^2S_1$
		ber.:	(0,67), 1,33	0,67	$^2P_1$	2,00		
	4022,67	beob.:	($\overline{0,00}$), $\overline{0,82}$	0,67*		0,77	$^2D_2$	$2\,{}^2P_1 - 4\,{}^2D_2$
		ber.:	($\overline{0,07}$), 0,73, $\overline{0,87}$	0,67	$^2P_1$	0,80		

[1]) Zahlenangaben in Bruchteilen der normalen Aufspaltung, überstrichene Zahlen bedeuten Linien größerer Intensität, π-Komponenten sind eingeklammert. Die mit * bezeichneten g-Werte sind als bekannt angenommen.

Term	λ	Zeemaneffekt	g-Wert	Term	g-Wert	Term	Termkombination
	3273,97	beob.: (0,06), 1,34	2,00		0,69		$1\,^2S_1 - 2\,^2P_1$
		ber.: (0,67), 1,33	2,00	$^2S_1$	0,67	$^2P_1$	
$2\,^2P_2$	5218,20	beob.: (0,00), $\overline{1,01}$	1,33*		1,19		$2\,^2P_2 - 3\,^2D_3$
		ber.: ($\overline{0,07}$, 0,20), $\overline{1,00}$, 1,14, 1,27, 1,40	1,33	$^2P_2$	1,20	$^2D_3$	
	5105,58	beob.: ($\overline{0,00}$), $\overline{1,10}$					$^2D_3 - 2\,^2P_2$
		ber.: ($\overline{0,07}$, 0,20), $\overline{1,00}$, 1,14, 1,27, 1,40					
	4530,84	beob.: ($\overline{0,33}$), $\overline{1,00}$, 1,69	1,33		2,00		$2\,^2P_2 - 3\,^2S_1$
		ber.: ($\overline{0,33}$), $\overline{1,00}$, 1,67	1,33	$^2P_2$	2,00	$^2S_1$	
	4062,69	beob.: ($\overline{0,00}$), $\overline{1,06}$	1,33*		1,22		$2\,^2P_2 - 4\,^2D_3$
		ber.: (0,07, 0,20), $\overline{1,00}$, 1,14, 1,27, 1,40	1,33	$^2P_2$	1,20	$^2D_3$	
	3247,55	beob.: ($\overline{0,33}$), $\overline{1,00}$, 1,67	1,99		1,33		$1\,^2S_1 - 2\,^2P_2$
		ber.: ($\overline{0,33}$), $\overline{1,00}$, 1,67	2,00	$^2S_1$	1,33	$^2P_2$	
$^4P_3$	4275,13	beob.: (0,00), $\overline{1,13}$					$^4P_3 - {^4D_4}$
		ber.: ($\overline{0,09}$, 0,26, 0,43), $\overline{1,00}$, 1,17, 1,34, 1,52, 1,69, 1,86					
	3108,60	beob.: 0,51					$^4P_3 - {^2\overline{F}_4}$
		ber.: ($\overline{0,23}$, 0,69, 1,15), $\overline{0,01}$, 0,45, 0,91, 1,37					
$^4P_2$	4104,23	beob.: ($\overline{0,87}$), $\overline{2,62}$, 0,87	1,75		0,00		$^4P_2 - {^4D_1}$
		ber.: ($\overline{0,87}$), $\overline{2,60}$, 0,87	1,73	$^4P_2$	0,00	$^4D_1$	
	3142,43	beob.: 0,40					$^4P_2 - {^4S_2}$
		ber.: (0,13, $\overline{0,40}$), 2,14, $\overline{1,87}$, 1,60					
	2492,14	beob.: ($\overline{0,00}$), $\overline{1,80}$					$1\,^2S_1 - {^4P_2}$
		ber.: ($\overline{0,13}$), $\overline{1,60}$, 1,87					
$^4F_5$	4651,13	beob.: ($\overline{0,00}$) 1,30					$^4F_5 - {^4D_4}$
		ber.: ($\overline{0,05}$, 0,14, 0,24, 0,33), $\overline{1,00}$, 1,10, 1,19, 1,28, 1,38, 1,48, 1,57					
$^4P_1$	4248,97	beob.: ($\overline{1,31}$), $\overline{1,31}$	2,62		0,00		$^4P_1 - {^4D_1}$
		ber.: ([illegible]), [illegible]	2,67	$^4P_1$	0,00	$^4D_1$	

	[illegible]	beob.:	(0,97), 0,00					$^2\!D_2$ — $^4\!F_1$
		ber.:	($\overline{0,93}$), $\overline{0,13}$, 1,73					
$^4\!F_4$	4704,60	beob.:	$\overline{0,65}$ $\overline{1,42}$					$^4\!F_4$ — $^4\!D_4$
		ber.:	(0,10, 0,29, 0,48, $\overline{0,67}$), 0,76, 0,95, 1,14, $\overline{1,34}$, 1,53, 1,72, 1,91					
	4586,97	beob.:	(0,00), $\overline{0,88}$					$^4\!F_4$ — $^4\!D_3$
		ber.:	(0,07, 0,20, 0,33), $\overline{0,90}$, 1,04, 1,17, 1,31, 1,44, 1,57					
	4253,34	beob.:	(0,00), 1,14					$^4\!F_4$ — $^2\!D_3^1$
		ber.:	($\overline{0,02}$, 0,06, 0,10), $\overline{1,34}$, 1,30, 1,26, 1,22, 1,18, 1,24					
	3337,85	beob.:	($\overline{0,00}$), $\overline{1,28}$					$^2\!D_3$ — $^4\!F_4$
		ber.:	($\overline{0,02}$, 0,06, 0,10), $\overline{1,34}$, 130, 1,26, 1,22, 1,18, 1,14					
	3243,16	beob.:	(0,00), 1,30					$^4\!F_4$ — $^4\!\overline{F}_5$
		ber.:	(0,05, 0,14, 0,24, 0,33), $\overline{1,67}$, 1,57, 1,48, 1,29, 1,19, 1,10, 1,00					
$^4\!F_3$	4797,07	beob.:	($\overline{0,00}$), $\overline{2,05}$					$^4\!F_3$ — $^4\!D_4$
		ber.:	($\overline{0,20}$, 0,60, 1,00), $\overline{2,43}$, 2,03, 1,63, 1,23, 0,83, 0,43					
	3530,39	beob.:	($\overline{0,00}$) 1,14					$^2\!D_2$ — $^4\!F_3$
		ber.:	($\overline{0,11}$, 0,34), $\overline{1,37}$, 1,14, 0,91, 0,69					
$^4\!F_2$	4509,39	beob.:	($\overline{0,21}$), $\overline{0,45}$	0,44		0,00		$^4\!F_2$ — $^4\!D_1$
		ber.:	(0,20), $\overline{0,60}$, 0,20	0,10	$^4\!F_2$	0,00	$^4\!D_1$	
	3235,71	beob.:	0,61					$^4\!F_2$ — $^4\!\overline{F}_3$
		ber.:	($\overline{0,31}$, 0,94), $\overline{1,97}$, 1,34, 0,71, 0,09					
$^4\!\overline{D}_4$	5292,55	beob.:	(0,00), 1,42	1,42		1,42		$^4\!\overline{D}_4$ — $^4\!D_4$
		ber.:	(0,00), 1,43	1,43	$^4\!D_4$	1,43	$^4\!D_4$	
	3602,01	beob.:	(0,00), 1,48	1,48		1,48		$^4\!\overline{D}_4$ — $^4\!D_4^1$
		ber.:	(0,00), 1,43	1,43	$^4\!\overline{D}_4$	1,43	$^4\!D_4^1$	
$^2\!F_3$	5352,68	beob.:	($\overline{0,00}$), $\overline{2,15}$					$^2\!F_3$ — $^4\!D_4$
		ber.:	($\overline{0,29}$, 0,86, 1,43), $\overline{2,86}$, 2,28, 1,72, 1,14, 0,57, 0,00					
	5200,95	beob.:	(0,00), 0,73					$^2\!F_3$ — $^4\!D_3$
		ber.:	(0,26, 0,77, $\overline{1,28}$), 2,15, 1,62, $\overline{1,12}$, 0,60, 0,09					

Term	λ		Zeemaneffekt	g-Wert	Term	g-Wert	Term	Termkombination
	3648,39	beob.:	(0,00), 1,05					$^2F_3 - {}^2G_4$
		ber.:	($\overline{0,02}$, 0,05, 0,08), $\overline{0,97}$, 0,94, 0,91, 0,87, 0,84, 0,81					
	3524,24	beob.:	(0,00), 1,50					$^2F_3 - {}^4\overline{F}_4$
		ber.:	($\overline{0,18}$, 0,57, 0,95), $\overline{2,19}$, 1,81, 1,43, 1,05, 0,67, 0,29					
	3073,80	beob.:	$\overline{0,64}$ $\overline{1,51}$					$^2D_3 - {}^2F_3$
		ber.:	(0,17, 0,51, $\overline{0,86}$), 1,71, 1,37, $\overline{1,03}$, 0,69, 0,34					
$^4\overline{D}_3$	3614,22	beob.:	(0,00), 1,43	1,43		1,43		$^4\overline{D}_3 - {}^4D_3^1$
		ber.:	(0,00), 1,37	1,37	$^4D_3$	1,37	$^4D_3^1$	
	3010,84	beob.:	(0,00), $\overline{1,15}$					$^2D_3 - {}^4\overline{D}_3$
		ber.:	(0,09, 0,26, $\overline{0,43}$), 1,63, 1,46, $\overline{1,29}$, 1,12, 0,94					
$^4\overline{D}_2$	5016,63	beob.:	($\overline{0,51}$), $\overline{1,63}$, 0,54	1,08		0,00		$^4\overline{D}_2 - {}^4D_1$
		ber.:	($\overline{0,60}$), $\overline{1,80}$, 0,60	1,20	$^4\overline{D}_2$	0,00	$^4D_1$	
	3621,25	beob.:	(0,00), 1,10	1,10		1,10		$^4\overline{D}_2 - {}^4D_2^1$
		ber.:	(0,00), 1,20	1,20	$^4\overline{D}_2$	1,20	$^4D_2^1$	
	3194,10	beob.:	$\overline{0,44}$, $\overline{1,05}$					$^2D_2 - {}^4\overline{D}_2$
		ber.:	(0,20, $\overline{0,60}$), 1,40, $\overline{1,00}$, 0,60					
$^4\overline{D}_1$	5111,94	beob.:	(0,00), 0,00	0,00		0,00		$^4\overline{D}_1 - {}^4D_1$
		ber.:	(0,00), 0,00	0,00	$^4\overline{D}_1$	0,00	$^4D_1$	
$^2F_4$	2961,18	beob.:	(0,00), $\overline{1,17}$					$^2D_3 - {}^2F_4$
		ber.:	($\overline{0,03}$, 0,09, 0,14), $\overline{1,00}$, 1,06, 1,12, 1,17, 1,23, 1,29					
$^2P_2$	3063,42	beob.:	$\overline{0,52}$ $\overline{1,18}$					$^2D_2 - {}^2P_2$
		ber.:	(0,27, $\overline{0,80}$), 1,60, $\overline{1,06}$, 0,53					
	2882,94	beob.:	(0,00), $\overline{1,16}$					$^2D_3 - {}^2P_2$
		ber.:	(0,07, 0,20), $\overline{1,00}$, 1,14, 1,27, 1,40					
[illegible]	1767,5	beob.:	(0,00), 0,69	0,69		0,69		[illegible]
		ber.:	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	

Term	λ		Aufspaltung	g	Term	g	Term	Kombination
		ber.:	($\overline{0,20}$, 0,60), $\overline{1,80}$, 1,10, 1,00, 0,60	0,80	$^2D_2$	1,20	$^2\overline{D}_3$	
	2824,38	beob.:	(0,00), 1,23	1,23		1,23		$^2D_3 - {}^2\overline{D}_3$
		ber.:	(0,00), 1,20	1,20	$^2D_3$	1,20	$^2\overline{D}_3$	
$3\,^2P_1$	2768,89	beob.:	(0,00), 0,96					$^2D_2 - 3\,^2P_1$
		ber.:	($\overline{0,07}$), 0,73, $\overline{0,87}$					
$3\,^2P_2$	2618,38	beob.:	(0,00), 1,12					$^2D_3 - 3\,^2P_2$
		ber.:	($\overline{0,07}$, 0,20), $\overline{1,00}$, 1,14, 1,27, 1,40					
$3\,^2D_2$	5153,26	beob.:	($\overline{0,00}$), $\overline{0,89}$	0,67*		0,82		$2\,^2P_1 - 3\,^2D_2$
		ber.:	($\overline{0,07}$), 0,73, $\overline{0,87}$	0,67	$^2P_1$	0,80	$^2D_2$	
$3\,^2D_3$	5218,20	beob.:	($\overline{0,00}$) $\overline{1,01}$	1,33*		1,19		$2\,^2P_2 - 3\,^2D_3$
		ber.:	($\overline{0,07}$, 0,20), $\overline{1,00}$, 1,14, 1,27, 1,40	1,33	$^2P_2$	1,20	$^2D_3$	
$3\,^2S_1$	4530,84	beob.:	($\overline{0,33}$), $\overline{1,00}$, 1,69	1,33		2,00		$2\,^2P_2 - 3\,^2S_1$
		ber.:	($\overline{0,33}$), $\overline{1,00}$, 1,67	1,33	$^2P_2$	2,00	$^2S_1$	
	4480,38	beob.:	(0,65), 1,33	0,68		1,98		$2\,^2P_1 - 3\,^2S_1$
		ber.:	(0,67), 1,33	0,67	$^2P_1$	2,00	$^2S_1$	
$4\,^2D_2$	4022,67	beob.:	($\overline{0,00}$), $\overline{0,82}$	0,67*		0,77		$2\,^2P_1 - 4\,^2D_2$
		ber.:	($\overline{0,07}$), 0,73, $\overline{0,87}$	0,67	$^2P_1$	0,80	$^2D_2$	
$4\,^2D_3$	4062,69	beob.:	($\overline{0,00}$), $\overline{1,06}$	1,33*		1,22		$2\,^2P_2 - 4\,^2D_3$
		ber.:	($\overline{0,07}$, 0,20), $\overline{1,00}$, 1,14, 1,27, 1,40	1,33	$^2P_2$	1,20	$^2D_3$	
$4\,^2F_3$	2369,88	beob.:	(0,00), $\overline{1,13}$					$^2D_2 - 4\,^2F_3$
		ber.:	($\overline{0,03}$, 0,09), $\overline{0,94}$, 0,89, 0,83, 0,77					
$^2F_4^1$	2230,07	beob.:	(0,00), 1,05					$^2D_3 - {}^2F_4^1$
		ber.:	(0,03, 0,09, 0,14), $\overline{1,00}$, 1,06, 1,12, 1,17, 1,23, 1,29					
$^2P_2^1$	2214,56	beob.:	(0,00), 1,18					$^2D_3 - {}^2P_2^1$
		ber.:	($\overline{0,07}$, 0,20), $\overline{1,00}$, 1,14, 1,27, 1,40					
$^2\overline{D}_3^1$	2199,65	beob.:	(0,00), 1,17	1,17		1,17		$^2D_3 - {}^2\overline{D}_3^1$
		ber.:	(0,00), 1,20	1,20	$^2D_3$	1,20	$^2\overline{D}_3^1$	

Term	λ	Zeemaneffekt	g-Wert	Term	g-Wert	Term	Termkombination
$^2P_1^1$	2263,09	beob.: (0,00), 0,79					$^2D_2 - {}^2P_1^1$
		ber.: $(\overline{0,07})$, 0,73, $\overline{0,87}$					
$^2F_3^1$	2227,74	beob.: (0,00) 0,79					$^2D_2 - {}^2F_3^1$
		ber.: $(\overline{0,03}$, 0,09), $\overline{0,94}$, 0,89, 0,83, 0,77					
$^2\overline{D}_2^1$	2215,65	beob.: (0,00), 0,96	0,96		0,96		$^2D_2 - {}^2\overline{D}_2^1$
		ber.: (0,00), 0,80	0,80	$^2D_2$	0,80	$^2\overline{D}_2^1$	
$^4D_4$	5352,68	beob.: $(\overline{0,00})$, $\overline{2,15}$					$^2F_3 - {}^4D_4$
		ber.: $(\overline{0,29}$, 0,86, 1,43), $\overline{2,86}$, 2,28, 1,72, 1,14, 0,57, 0,00					
	5292,55	beob.: (0,00), 1,42	1,42		1,42		$^4\overline{D}_4 - {}^4D_4$
		ber.: (0,00), 1,43	1,43	$^4\overline{D}_4$	1,43	$^4D_4$	
	4797,04	beob.: $(\overline{0,00})$, $\overline{2,05}$					$^4F_3 - {}^4D_4$
		ber.: $(\overline{0,20}$, 0,60, 1,00), $\overline{2,13}$, 2,03, 1,63, 1,23, 0,83, 0,43					
	4704,60	beob.: $\overline{0,65}$, $\overline{1,42}$					$^4F_4 - {}^4D_4$
		ber.: (0,10, 0,29, 0,48, $\overline{0,67})$, 0,76, 0,95, 1,14, $\overline{1,34}$, 1,53, 1,72, 1,91					
	4651,13	beob.: $(\overline{0,00})$, $\overline{1,30}$					$^4F_5 - {}^4D_4$
		ber.: $(\overline{0,05}$, 0,14, 0,24, 0,33), $\overline{1,00}$, 1,10, 1,19, 1,28, 1,38, 1,48, 1,57					
	4275,13	beob.: (0,00), $\overline{1,13}$					$^4P_3 - {}^4D_4$
		ber.: $(\overline{0,09}$, 0,26, 0,43), $\overline{1,00}$, 1,17, 1,34, 1,52, 1,69, 1,86					
$^4D_3$	5200,95	beob.: (0,00), 0,73					$^2F_3 - {}^4D_3$
		ber.: (0,26, 0,77, $\overline{1,28})$, 2,15, 1,62, $\overline{1,12}$, 0,60, 0,09					
	4586,97	beob.: (0,00), $\overline{0,88}$					$^4F_4 - {}^4D_3$
		ber.: (0,07, 0,20, 0,33), $\overline{0,90}$, 1,04, 1,17, 1,31, 1,41, 1,57					
$^4D_1$	5111,94	beob.: (0,00), 0,00	0,00		0,00		$^4\overline{D}_1 - {}^4D_1$
		ber.: (0,00), 0,00	0,00	$^4\overline{D}_1$	0,00	$^4D_1$	
	5016,63	beob.: (0,54), 1,63, 0,54	1,08		0,00		$^4\overline{D}_2 - {}^4D_1$
		ber.: (0,60), 1,80, 0,60	1,20	[illegible]	[illegible]	[illegible]	

		ber.:	$(\overline{0,20})$, $\overline{0,60}$, 0,20	0,40	$^4F_2$	0,00	$^4D_1$	
	4248,97	beob.:	$(\overline{1,31})$, $\overline{1,31}$	2,62		0,00		$^4P_1 - {}^4D_1$
		ber.:	$(\overline{1,33})$, $\overline{1,33}$	2,67	$^4P_1$	0,00	$^4D_1$	
	4104,23	beob.:	$(\overline{0,87})$, $\overline{2,62}$, 0,87	1,75		0,00		$^4P_2 - {}^4D_1$
		ber.:	$(\overline{0,87})$, $\overline{2,60}$, 0,87	1,73	$^4P_2$	0,00	$^4D_1$	
$^2D_3^1$	4253,34	beob.:	(0,00), 1,14					$^4F_4 - {}^2D_3^1$
		ber.:	$(\overline{0,02}$, 0,06, 0,10), $\overline{1,34}$, 1,30, 1,26, 1,22, 1,18, 1,24					
$^2D_3^2$	4767,5	beob.:	(0,00), 0,69	0,69		0,69		$^2\overline{D}_2 - {}^2D_3^2$
		ber.:	(0,00), 0,80	0,80	$^2\overline{D}_2$	0,80	$^2D_3^2$	
$^2G_4$	3648,39	beob.:	(0,00), 1,05					$^2F_3 - {}^2G_4$
		ber.:	$(\overline{0,02}$, 0,05, 0,08), $\overline{0,97}$, 0,94, 0,91, 0,87, 0,84, 0,81					
$^2\overline{F}_4$	3108,60	beob.:	0,51					$^4P_3 - {}^2\overline{F}_4$
		ber.:	$(\overline{0,23}$, 0,69, 1,15), $\overline{0,01}$, 0,45, 0,91, 1,37					
$^4D_4^1$	3602,04	beob.:	(0,00), 1,48	1,48		1,48		$^4\overline{D}_4 - {}^4D_4^1$
		ber.:	(0,00), 1,43	1,43	$^4\overline{D}_4$	1,43	$^4D_4^1$	
$^4S_2$	3142,13	beob.:	0,40					$^4P_2 - {}^4S_2$
		ber.:	(0,13, $\overline{0,40}$), 2,14, $\overline{1,87}$, 1,60					
$^4\overline{F}_5$	3243,16	beob.:	(0,00), 1,30					$^4F_4 - {}^4\overline{F}_5$
		ber.:	(0,05, 0,14, 0,24, 0,33), $\overline{1,67}$, 1,57, 1,48, 1,29, 1,19, 1,10, 1,00					
$^4D_3^1$	3614,22	beob.:	(0,00), 1,43	1,43		1,43		$^4\overline{D}_3 - {}^4D_3^1$
		ber.:	(0,00), 1,37	1,37	$^4\overline{D}_3$	1,37	$^4D_3^1$	
$^4\overline{F}_4$	3524,24	beob.:	(0,00), 1,50					$^2F_3 - {}^4\overline{F}_4$
		ber.:	$(\overline{0,18}$, 0,57, 0,95), $\overline{2,19}$, 1,81, 1,43, 1,05, 0,67, 0,29					
$^4D_2^1$	3621,25	beob.:	(0,00), 1,10	1,10		1,10		$^4\overline{D}_2 - {}^4D_2^1$
		ber.:	(0,00), 1,20	1,20	$^4\overline{D}_2$	1,20	$^4D_2^1$	
$^4\overline{F}_3$	3235,71	beob.:	0,61					$^4F_2 - {}^4\overline{F}_3$
		ber.:	$(\overline{0,31}$, 0,94), $\overline{1,97}$, 1,34, 0,71, 0,09					

Seriensglieder in das alkaliähnliche Dublettsystem des ersten Bogenspektrums einordnen lassen werden (vgl. Termtabelle). Es sei erwähnt, daß die Niveaus 7523,9 und 7280,3 D-Term-Charakter haben, aber nicht mit Termen der hochgelegenen (negativen) Termgruppe des zweiten Termsystems kombinieren, sondern nur mit den tiefen Termen $1\,^2S_1$ und ^2D (vgl. Tabelle 2).

Zur quantentheoretischen Deutung des zweiten Bogenspektrums von Cu werden unabhängig voneinander Intensitätsbeobachtungen und Zeemaneffektmessungen herangezogen. Beide Methoden führen zu gleichen Resultaten.

a) Durch Intensitätsuntersuchungen. Intensitätsbetrachtungen haben sich bei der Analyse komplizierter Spektra als sehr nützlich erwiesen, konnte doch die Analyse des Nickelspektrums[1]) lediglich auf Grund von Intensitätsmessungen im elektrischen Ofen[2]) weitgehend durchgeführt werden. Die Zeemaneffektmessungen im Ni-Spektrum, über deren Ergebnisse an anderer Stelle berichtet werden soll, führten zu völlig gleichen Resultaten wie die Intensitätsuntersuchungen. Im Cu-Spektrum beruhen die Intensitätsangaben allerdings auf rohen Schätzungen. Da Schätzungen von verschiedenen Beobachtern unabhängig ausgeführt sind, werden diese Angaben für die Deutung des Spektrums verwertbar, wie die Diskussion der nachfolgenden Tabelle 2 zeigt.

Oben in der Tabelle 2 sind die tiefsten Terme des ersten ($2^2\,S_1$) und zweiten (^2D) Termsystems von Cu mit ihren (absoluten) Termwerten eingetragen. In der linken Spalte stehen die Termwerte der (mittleren) Termgruppe, mit denen die tiefsten Terme kombinieren. In dieses zweidimensionale Schema sind die Intensitäten der Termkombinationen aufgenommen [Spalte 2, 3, 4][3]).

Die Deutung der durch die Zahlenreihe in der linken Spalte gekennzeichneten Energieniveaus vollzieht sich in folgenden Schritten:

1. Man ordne den Niveaus unter Berücksichtigung der Auswahlregel für innere Quantenzahlen j-Werte zu. Wo eine solche Zuordnung zweifelhaft oder nicht möglich ist, benutzt man die Kombinationen dieser

---

[1]) K. Bechert und L. A. Sommer, Bayr. Akad. 7. Febr. 1925 und Ann. d. Phys. 77, 351, 1925; K. Bechert, Ann. d. Phys. 77, 537, 1925.

[2]) A. S. King, Contributions from the Mt. Wilson Obs. Nr. 108 und 181.

[3]) Die Intensitäten sind von verschiedenen Beobachtern in einer durch Zahlen gekennzeichneten Intensitätsskale geschätzt. Größere Zahlen bedeuten größere Intensitäten. Da die Beobachter verschiedene Skalen benutzt haben, dürfen nur Intensitätsangaben desselben Autors miteinander verglichen werden.

Tabelle 2.

Die Intensitäten[1]) von Kombinationen mit den tiefsten Termen des 1. und 2. Termsystems von Cu.

ν (cm^{-1})	$^2D_2$ 49 062,6				$^2D_3$ 51 105,5				$2\,^2S_1$ 62 308,0				Terme
	Ex	Ha	Hu	P	Ex	Ha	Hu	P	Ex	Ha	Hu	H	
31 772,8	50	8	—	—	—	—	—	—	1000 R	10 R	—	—	$2\,^2P_1$
31 524,4	30	6	—	—	50	8 u	—	—	1000 R	10 R	—	—	$2\,^2P_2$
23 289,4	—	—	—	—	2	2	—	—	—	—	—	—	$^4P_3$
22 194,0	2	2	—	—	6	3	—	—	5 R	8	4 R	—	$^4P_2$
21 399,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$^4F_5$
21 364,3	2	2	—	—	—	—	—	—	2	6	4 R	—	$^4P_1$
21 154,7	—	—	—	—	10	6	—	—	—	—	—	—	$^4F_4$
20 745,2	10	6	—	—	4	3 R	—	—	—	—	—	—	$^4F_3$
20 005,5	—	3	—	—	—	—	—	—	—	1 u	—	—	$^4F_2$
19 171,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$2\,^2S_1$
18 794,1	—	—	—	—	10	6	2	—	—	—	—	—	$^4\overline{D}_4$
18 581,9	8	3	—	—	8	4	3	—	—	—	—	—	$^2F_3$
17 901,8	8	4	3	—	10	5	4	—	—	—	—	—	$^4\overline{D}_3$
17 763,9	10	6	5	—	2	2	—	—	—	2	1	—	$^4\overline{D}_2$
17 392,2	3	3	2	—	—	—	—	—	—	2 R	1 R	—	$^4\overline{D}_1$
17 345,2	—	—	—	—	20	6	10	—	—	—	—	—	$^2F_4$
16 487,4	1	2	—	—	—	—	—	—	—	1	1 R	—	$^2P_1$
16 429,0	10	6	5	—	8	4	4	—	—	1 u	—	—	$^2P_2$
16 135,4	10	6	5	—	3	2	2	—	—	1 u	1	—	$^2\overline{D}_2$
15 709,8	10	4	5	—	20	8	6	—	—	—	—	—	$^2\overline{D}_3$
12 957,7	2	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$3\,^2P_1$
12 925,0	50	8	6	—	50 R	10 r	10 R	—	—	—	—	—	$3\,^2P_2$
12 372,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$3\,^2D_2$
12 365,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$3\,^2D_3$
9 459,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$3\,^2S_1$
7 523,9	3	6	3	—	3 R	8 R	5 R	—	—	—	—	—	$\mathfrak{a}_3$ (D)
7 280,3	5	8 r	5 R	—	—	—	—	2	—	—	—	1	$\mathfrak{b}_2$ (D)
6 920,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$4\,^2D_2$
6 917,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$4\,^2D_3$
6 879,3	2	6	3	—	1	1 R	4	—	—	—	—	—	$4\,^2F_{3,4}$
6 278,2	—	—	—	—	2 R	6 R	1 R	—	—	—	—	—	$^2F_4$
5 964,1	1	4	1 u	—	2 R	6 R	1 R	—	—	—	—	2	$^2P_2$
5 656,4	1	6	3	—	2 R	6 R	1 R	—	—	—	—	—	$^2\overline{D}_3$
5 636,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$4\,^2S_1$
4 888,9	2 R	6 R	2 R	—	—	—	—	—	—	—	—	8	$^2P_1$
4 415,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$5\,^2D_2$
4 413,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$5\,^2D_3$
4 402,4	—	2 u	2 R	—	—	—	—	2	—	—	—	—	$5\,^2F_{3,4}$
4 188,1	2 R	6 R	2 R	—	—	1	1	1	—	—	—	—	$^2F_3$
3 943,1	2 R	4 R	1 R	—	—	—	—	0	—	—	—	2	$^2\overline{D}_2$
3 772,1	—	—	1	—	—	2	1	2	—	—	—	7	$\mathfrak{c}_2$
3 166,2	—	—	1 R	—	—	1	—	—	—	—	—	7	$\mathfrak{d}_2$
3 031,2	—	1 u	—	—	—	—	—	4 u	—	—	—	8	$\mathfrak{e}_2$
1 998,7	—	1	—	4	—	1	—	—	—	—	—	5	$\mathfrak{f}_2$

[1]) Vgl. Anmerkung 2 und 3 auf S. 740.

zu deutenden Gruppe mit der höher gelegenen (negativen) Niveaugruppe, um die *j*-Werte sicherzustellen oder zu vervollständigen.

2. Man ordne den durch innere Quantenzahlen *j* gekennzeichneten Niveaus unter Anwendung der Intensitätsregel *l*-Werte zu.

3. Die durch *j*- und *l*-Werte gekennzeichneten Terme fasse man zu Mehrfachtermen zusammen. Dabei gelingt es, *l*-Werte, die sich durch die Vorschrift 2 nicht zuordnen lassen, auf Grund ihrer *j*-Werte zu ergänzen und mit bereits gedeuteten Niveaus zu Mehrfachtermen zusammenzufassen.

Auf diese Weise sind die Terme des zweiten Bogenspektrums in der rechten Spalte der Tabelle 2 ohne Verwendung der Zeemaneffektmessungen gedeutet worden. Diese Methode des Vergleichs der Intensitäten ist einfacher anzuwenden als die experimentell schwierige Untersuchung der Zeemaneffekte. Dafür führt die Methode der Intensitätsbetrachtung begreiflicherweise leichter zu Trugschlüssen und ist wegen der im allgemeinen nur rohen Schätzung der Intensitäten nur in beschränktem Maße anwendbar, während ein aufgelöster Zeemaneffekt eine sichere Handhabe zur Bestimmung der *j*-, *l*- und *r*-Werte der kombinierenden Terme ist. Man wird, wie es in der vorliegenden Arbeit geschehen ist, möglichst beide Methoden gleichzeitig zur Deutung eines Spektrums heranziehen.

b) Durch Zeemaneffektmessungen. Shenstone[1]), Beals[2]) und der Verfasser haben unabhängig voneinander versucht, die Termanalyse des Cu-Spektrums auf Grund von Zeemaneffektmessungen durchzuführen. Daß die Arbeit des Verfassers zuletzt erscheint, liegt an der größeren Vollständigkeit ihrer Ergebnisse. Erfreulicherweise führen die Deutungen, sofern sie von mehreren Beobachtern ausgeführt sind, zu gleichen Ergebnissen[3]). Bei der Schwierigkeit, die Zeemaneffekte des Cu-Spektrums ausreichend scharf zu photographieren, scheint es wünschenswert, die Resultate der Termbestimmung eines einzelnen Beobachters — besonders bezüglich der Deutung der zahlreichen hochgelegenen Niveaus der Termgruppe mit negativen Termwerten — durch weitere Versuche zu prüfen.

Shenstone[1]) verwendet zu seinen Aufnahmen einen großen Hilgerspektrographen und erhält folgende Ergebnisse (links stehen die Energie-

---

[1]) A. G. Shenstone, Phys. Rev. **27**, 511, 1926.

[2]) C. S. Beals, Proc. Roy. Soc. (A) **111**, 168, 1926.

[3]) Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. hierzu Anmerkung 8 auf S. 714.

niveaus, in der Mitte die beobachteten g-Werte, rechts die nach Landés g-Formel gedeuteten Terme):

Niveau (cm^{-1})	g-Wert (beob.)	Term
22 194,0	—	$^4P_2$
21 364,3	2,5 $\pm$ 0,1	$^4P_1$
17 392,3	0,21 $\pm$ 0,01	$^4\overline{D}_1$
16 487,2	0,51 $\pm$ 0,02	$^2P_1$

Beals[1]) deutet mit Hilfe von Zeemaneffektmessungen am großen Konkavgitter folgende Niveaus:

	Term		Term
23 289,4	$^4P_3$	18 794,2	$^4\overline{D}_4$
22 194,1	$^4P_2$	17 901,8	$^4\overline{D}_4$
21 364,4	$^4P_1$	17 763,9	$^4\overline{D}_2$
21 399,0	$^4F_5$	17 392,2	$^4\overline{D}_1$
21 154,8	$^4F_4$	— 95,2	$^4D_4$
20 745,2	$^4F_3$	— 640,2	$^4D_3$
20 005,5	$^4F_2$	— 1276,5	$^4D_2$
		— 2164,3	$^4D_1$

5. Die Termtabelle. Die Ergebnisse der eigenen Untersuchung des Cu-Spektrums sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Sie sind begründet durch Zeemaneffektmessungen (Tabelle 1) und Intensitätsuntersuchungen (Tabelle 2).

In der ersten Spalte der Tabelle sind diejenigen Niveaus mit Buchstaben bezeichnet, deren l- und r-Werte nicht bestimmbar waren. Die an die Buchstaben angehängten Indizes bedeuten innere Quantenzahlen j. In der zweiten Spalte stehen die gedeuteten Terme[2]). Aus der Tabelle der Zeemaneffektmessungen (Tabelle 1) ist sogleich ersichtlich, inwieweit jeder Term durch Zeemaneffektbeobachtung gestützt ist. Einige Terme, die nicht durch Zeemaneffekt bzw. Intensitätsbetrachtung geprüft werden konnten, sind nach Zuordnung von j-Werten auf Grund der Gesetze der Komplexstruktur[3]) gedeutet worden. In der nächsten Spalte sind die (absoluten) Termwerte eingetragen, bezogen auf die Grenze 62 308,0 cm^{-1} des bekannten Dublettspektrums. Die folgende Spalte enthält die

[1]) C. S. Beals, Proc. Roy. Soc. (A) **111**, 168, 1926.

[2]) Terme des ersten Termsystems sind zur Unterscheidung von den Termen des zweiten Systems mit Laufzahlen (effektiven Quantenzahlen) versehen.

[3]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., bes. S. 591. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1924.

Schwingungsdifferenzen zwischen unmittelbar aufeinanderfolgenden Niveaus. Die letzte Spalte zeigt die Aufspaltungen der Terme.

6. Die Termschemata. In Fig. 1 stellen wir die Terme des Bogenspektrums von Cu und ihre Kombinationen graphisch dar. Als Abszisse sind in beliebigen Abständen zuerst die Termsymbole des ersten Termsystems, dann die des zweiten Systems aufgetragen. An der physikalisch nicht begründeten Unterscheidung[1]) zwischen ungestrichenen

Tabelle 3. Termtabelle des ersten und zweiten Termsystems von Cu.

Bezeichnung	Terme	Absolute Termwerte	Differenzen	Aufspaltungen	
	$1\,^2S_1$	62 308,0			
			11 202,5		
	$^2D_3$	51 105,5			
			2 042,9	2042,9	
	$^2D_2$	49 062,6			
			17 289,8		
	$2\,^2P_1$	31 772,8			
			248,4	248,4	
	$2\,^2P_2$	31 524,4			
			8 235,0		
	$^4P_3$	23 289,4			
			1 095,4	1095,4	
	$^4P_2$	22 194,0			
			795,0		
	$^4F_5$	21 399,0		829,7	
			34,7		
	$^4P_1$	21 364,3			244,3
			209,6		
	$^4F_4$	21 154,7			
			409,5		409,5
	$^4F_3$	20 745,2			
			739,7		739,7
	$^4F_2$	20 005,5			
			834,4		
	$2\,^2S_1$	19 171,1			
			377,0		
	$^4\overline{D}_4$	18 794,1			
			212,2		
	$^2F_3$	18 581,9		892,3	
			680,1		
	$^4\overline{D}_3$	17 901,8			
			137,9	137,9	
	$^4\overline{D}_2$	17 763,9			1236,7
			371,7	371,7	
	$^4\overline{D}_1$	17 392,2			
			47,0		
	$^2F_4$	17 345,2			
			857,4		

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 32, 859, 1925.

Bezeichnung	Terme	Absolute Termwerte	Differenzen	Aufspaltungen
	$^2P_1$	16 487,4		
			58,4	58,4
	$^2P_2$	16 429,0		
			293,6	
	$^2\bar{D}_2$	16 135,4		
			425,6	425,6
	$^2\bar{D}_3$	15 709,8		
			2 752,1	
	$3\,^2P_1$	12 957,7		
			32,7	32,7
	$3\,^2P_2$	12 925,0		
			.552,2	
	$3\,^2D_2$	12 372,8		
			6,9	6,9
	$3\,^2D_3$	12 365,9		
			2 906,4	
	$3\,^2S_1$	9 459,5		
			1 935,6	
$\mathfrak{a}_3$	(D)	7 523,9		
			243,6	
$\mathfrak{b}_2$	(D)	7 280,3		
			359,5	
	$4\,^2D_2$	6 920,8		
			3,7	3,7
	$4\,^2D_3$	6 917,1		
			37,8	
	$4\,^2F_{3,4}$	6 879,3		
			601,1	
	$^2F_4^1$	6 278,2		
			314,1	
	$^2P_2^1$	5 964,1		
			297,7	
	$^2\bar{D}_3^1$	5 656,4		
			19,7	1075,2
	$4\,^2S_1$	5 636,7		
			947,8	2090,1
	$^2P_1^1$	4 888,9		
			473,4	
	$5\,^2D_2$	4 415,5		1713,3
			2,1	2,1
	$5\,^2D_3$	4 413,4		
			11,0	
	$5\,^2F_{3,4}$	4 402,4		
			214,3	
	$^2F_3^1$	4 188,1		
			245,0	
	$^2\bar{D}_2^1$	3 943,1		
			171,0	
$\mathfrak{c}_2$		3 772,1		
			24,2	
	$5\,^2S_1$	3 747,9		
			581,7	
$\mathfrak{d}_2$		3 166,2		
			135,0	
$\mathfrak{e}_2$		3 031,2		
			1 032,5	

Bezeichnung	Terme	Absolute Termwerte	Differenzen	Aufspaltungen		
f_2		1 998,7				
			2093,9			
	${}^4D_4$	— 95,2				
			545,0	545,0		
	${}^4D_3$	— 640,2				
			636,2	636,2		
	${}^4D_2$	— 1 276,4				
			887,9	887,9		
	${}^4D_1$	— 2 164,3				
			185,5			
	${}^2D_3^1$	— 2 349,8				
			2484,6			
	${}^2D_3^2$	— 4 834,4		3314,2		
			829,6			
	${}^2D_2^1$	— 5 664,0				
			2767,8			
	${}^2G_5$	— 8 431,8				
			113,5			
	${}^2D_2^3$	— 8 545,3				
			144,7	387,9		
	${}^2\overline{F}_3$	— 8 690,0			244,8	
			100,1			
	${}^2D_3^3$	— 8 790,1		180,1		
			29,6			
	${}^2G_4$	— 8 819,7				
			50,4			
	${}^2\overline{F}_4$	— 8 870,1				
			90,0			
	${}^4D_4^1$	— 8 960,1				
			22,3			
	${}^4G_5$	— 8 982,4				
			636,7			
	${}^4S_2$	— 9 619,1				
			51,5	798,8		726,2
	${}^4\overline{F}_5$	— 9 670,6				
			38,0			
	${}^4G_4$	— 9 708,6				
			50,3		114,4	
	${}^4D_3^1$	— 9 758,9				
			26,1			
	${}^4\overline{F}_4$	— 9 785,0				
			11,7	84,2		
	${}^4\overline{P}_3$	— 9 796,7				
			46,4			
	${}^4D_2^1$	— 9 843,1				628,6
			582,2			
	${}^4\overline{P}_2$	— 10 425,3		798,3	1105,7	
			216,1			
	${}^4D_1^1$	— 10 641,4				371,6
			155,5			
	${}^4\overline{P}_1$	— 10 796,9				
			93,8			
	${}^4\overline{F}_3$	— 10 890,7				
			105,8		105,8	
	${}^4\overline{F}_2$	— 10 996,5				

Bezeichnung	Terme	Absolute Termwerte	Differenzen	Aufspaltungen
			1804,8	
	$^2\overline{P}_1$	— 12 801,3		
			154,2	
	$^2S_1$	— 12 955,5		
			183,3	
	$^2D^4_2$	— 13 138,8		632,8
			126,0	
	$^2\overline{F}^1_4$	— 13 264,8		
			169,3	
	$^2\overline{P}_2$	— 13 434,1		
			1287,9	1495,3 1633,5
	$^2G^1_4$	— 14 722,0		
			38,1	
	$^2\overline{F}^1_3$	— 14 760,1		
			12,2	823,9
	$^2D^4_3$	— 14 772,3		
			773,6	
	$^2G^1_5$	— 15 545,9		
			45,2	
α_4		— 15 591,1		
			3187,0	
β_2		— 18 778,1		
			895,6	
γ_3		— 19 673,7		
			378,1	
δ_1		— 20 052,4		
			1329,0	
ε_2		— 21 381,4		
			1757,2	
$\zeta_{2,3}$		— 23 138,6		

und gestrichenen Termen ist hier aus äußeren Gründen festgehalten worden[1]), um die Kombinationen zwischen Termen mit gleichen l-Werten in der Figur sichtbar zu machen. Als Ordinate ist eine Wellenzahlskale (cm^{-1}) benutzt, die auf die Grenze der Serien des ersten Termsystems (62 308,0 cm^{-1}) bezogen ist. Deshalb erhält die hochliegende Termgruppe des zweiten Bogenspektrums negative Termwerte. Wir hätten die Zählung der Termwerte auch auf die Grenze des zweiten Bogenspektrums beziehen können, da die Termenergie nur bis auf eine additive Konstante bestimmt ist. Das hätte den äußeren Vorteil, daß alle Termwerte positiv ausfallen würden. Andererseits können prinzipiell mehr als zwei Termsysteme vorkommen, da ihr Auftreten nur von der Stärke der Bindung der Elektronen in den n_k-Bahnen abhängt. In diesem Falle würde wiederum die Einführung negativer Termwerte notwendig sein. Deshalb scheint es gegeben, an der hier benutzten Zählung festzuhalten.

[1]) Vgl. auch Tabelle 4.

Im linken Teile der Fig. 1 ist das erste, im rechten Teile das zweite Termsystem von Cu dargestellt. Kreise bedeuten Dubletterme, Kreuze Quartetterme. Durch die ausgezogenen Verbindungslinien sind die Kombinationen der Terme angedeutet. Jede Linie kennzeichnet ein Multiplett, ihre Projektion auf die Wellenzahlskale gibt die Lage des Multipletts im Spektrum an (mittlere Wellenzahl). In der Figur des zweiten Termsystems ist eine Reihe beobachteter Kombinationen nicht eingetragen, um die Figur übersichtlich zu halten.

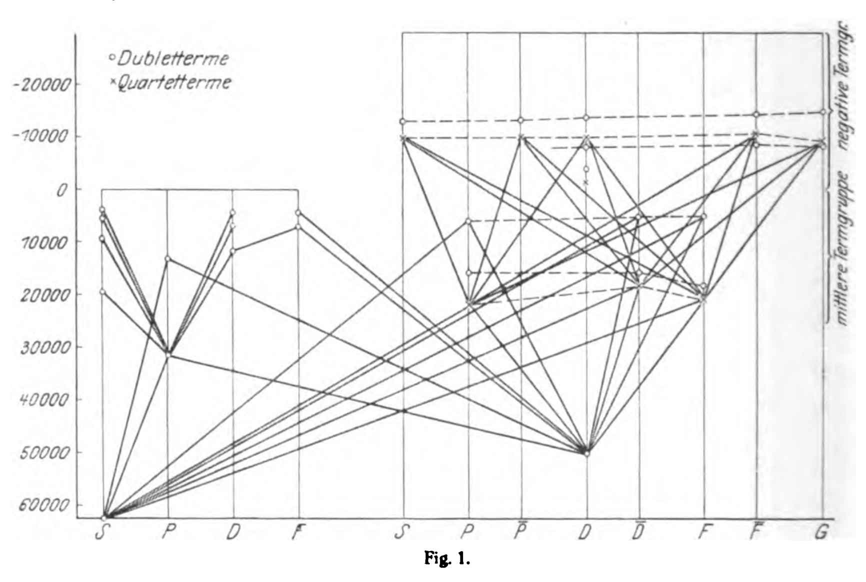


Fig. 1.

Es kombinieren solche Terme, deren Quantenzahlen k sich um ± 1 unterscheiden. Wenn zwei Elektronen gleichzeitig „springen", lautet die Heisenbergsche Auswahlregel[1]): Das k des einen Elektrons ändert sich um ± 1, das k des anderen um 0 oder ± 2. Es kommen im Kupferspektrum aber auch Kombinationen vor, bei denen sich das k des einen Elektrons um 3, das des anderen um 2 ändert. Diese Übergänge lauten:

λ	ν	Kombination (l-Werte)	Kombination (k-Werte)
2369,88	42 183,23	$^2D_2 - 4\,^2F_3$	$s, s, d^9 - f, d, d^9$
2260,49	44 224,50	$^2D_3 - 4\,^2F_{3,4}$	$s, s, d^9 - f, d, d^9$
2238,43	44 660,20	$^2D_2 - 5\,^2F_3$	$s, s, d^9 - f, d, d^9$
2140,60	46 701,04	$^2D_3 - 5\,^2F_{3,4}$	$s, s, d^9 - f, d, d^9$

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **32**, 859, 1925.

Wir schlagen deshalb eine allgemeinere Formulierung der Auswahlregel[1]) vor:

Es kombinieren solche Terme, für welche die Summe der Änderung ihrer k-Werte eine ungerade Zahl ist.

In Zeichen:

$$\Sigma \Delta k = \text{ungerade Zahl.}$$

Die in der Figur gezeichneten Verbindungslinien zwischen Termen des ersten und zweiten Termsystems kennzeichnen die Tatsache, daß beide Elektronen gleichzeitig springen können, und zwar springt bei den Übergängen von der mittleren Termgruppe des zweiten Bogenspektrums nach $2\,^2S_1$ mit dem Leuchtelektron gleichzeitig ein zweites Elektron von einer 4_1-Bahn in eine 3_3-Bahn, während bei den Kombinationen der Terme des ersten Systems mit ^2D der Sprung des zweiten Elektrons in umgekehrter Richtung ($3_3 \longrightarrow 4_1$) erfolgt. Die Intensität der Kombinationen ist ersichtlich ein Maß für die Kopplung der beiden Elektronen.

7. Theoretisches und empirisches Termschema. Wir entwerfen in Tabelle 4 für die tieferen Terme des ersten und zweiten Termsystems von Cu die nach Pauli[2]), Heisenberg[3]) und Hund[4]) theoretisch zu erwartenden Termschemata. Die Elektronenkonfiguration des Cu^+ besteht einmal aus 10 Elektronen in d-Bahnen (d^{10}). Das gibt als tiefsten Term des Cu^+: ^1S. Durch Hinzufügung eines s-, p-, d-, f-Elektrons verzweigen sich aus ^1S die Dubletterme des ersten Termsystems: ^2S, ^2P, ^2D, ^2F. Die k- und l-Werte sind identisch. Diese Terme sind bekanntlich seit langem beobachtet.

Zur Ableitung des Termschemas des zweiten Bogenspektrums (vgl. Tabelle 4) setzen wir als Konfiguration des Cu^+ 9 Elektronen in d-Bahnen, 1 Elektron in einer s-Bahn voraus (s, d^9). Das gibt als tiefste Terme des Cu^+: ^3D und ^1D. Aus ^3D verzweigen sich durch Hinzufügung eines s-Elektrons ^2D und ^4D, von denen ^4D nach dem Paulischen Prinzip für äquivalente Elektronenbahnen verboten ist. Durch Hinzufügung eines p-Elektrons entstehen aus ^3D die Terme: ^2P, ^2D, ^2F, ^4P, ^4D, ^4F; aus ^1D durch Anlagerung eines p-Elektrons drei weitere Terme: ^2P, ^2D, ^2F. — Aus ^3D und einem s-Elektron nächsthöherer Hauptquantenzahl entstehen: ^2D, ^4D (der ^4D-Term tritt jetzt auf, weil die

[1]) Nach freundlicher mündlicher Mitteilung hat K. W. Meissner im Argonspektrum eine Serie gefunden, welche nur mit dieser erweiterten Fassung der Auswahlregel im Einklang ist.

[2]) W. Pauli jun., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

[3]) W. Heisenberg, ebenda **32**, 841, 1925.

[4]) F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.



Paulischen Verbote wegfallen) und aus ^1D: ^2D. Ferner verzweigen sich aus ^3D durch Hinzufügung eines d-Elektrons die Terme: $^2S, {}^2P, {}^2D, {}^2F, {}^2G, {}^4S, {}^4P, {}^4D, {}^4F, {}^4G$ und aus ^1D durch Hinzufügung eines d-Elektrons die Termgruppe: ^2S, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G. — Sämtliche hier berechneten Terme sind in die Tabelle in der Spalte unter „ber." eingetragen. Daneben sind unter „beob." die „beobachteten" Terme eingetragen. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung schlagend! Selbst die im graphischen Termschema der Fig. 1 deutlich hervortretende Gliederung der Terme zu Termgruppen, welche in der Fig. 1 durch gestrichelte Verbindungslinien gekennzeichnet ist, wird durch das theoretische Termschema der Tabelle 4 in allen Einzelheiten wiedergegeben.

Tabelle 4.
Theoretisches Schema des ersten und zweiten Termsystems von Cu.
(Vergleich mit der Beobachtung.)

Cu+		Cu	ber.		beob.		
d^{10}	^1S	s, d^{10}	^2S		^2S		Erstes Termsystem
		p, d^{10}	^2P		^2P		
		d, d^{10}	^2D		^2D		
		f, d^{10}	^2F		^2F		
s, d^9	^3D	s^2, d^9	^2D		^2D		Zweites Termsystem
		s, p, d^9	^2P	^4P	^2P	^4P	
			$^2\overline{D}$	$^4\overline{D}$	$^2\overline{D}$	$^4\overline{D}$	
			^2F	^4F	^2F	^4F	
	^1D	s, p, d^9	^2P		^2P		
			$^2\overline{D}$		$^2\overline{D}$		
			^2F		^2F		
	^3D	s, s, d^9	^2D	^4D	^2D	^4D	
	^1D	s, s, d^9	^2D		^2D		
	^3D	s, d^{10}	^2S	^4S	^2S	^4S	
			$^2\overline{P}$	$^4\overline{P}$	$^2\overline{P}$	$^4\overline{P}$	
			^2D	^4D	^2D	^4D	
			$^2\overline{F}$	$^4\overline{F}$	$^2\overline{F}$	$^4\overline{F}$	
			^2G	^4G	^2G	^4G	
	^1D	s, d^{10}	^2S				
			$^2\overline{P}$				
			^2D		^2D		
			$^2\overline{F}$		$^2\overline{F}$		
			^2G		^2G		

Es sei hervorgehoben, daß fast alle Kupferlinien, welche Trabanten besitzen, als Endterme der Emission den Grundterm ^2D des zweiten Termsystems haben, während die Kombinationen mit dem Grundterm $2\,^2S_1$ des ersten Bogenspektrums anscheinend keine Trabanten besitzen. Diese Tatsache wird bei der Untersuchung der Frage nach dem Ursprung dieser Trabanten [1]) eine Rolle spielen.

8. Die Seriengrenzen. Hund [2]) hat in einer wichtigen Arbeit untersucht, welchen Seriengrenzen die Terme eines Spektrums mit wachsender Laufzahl zustreben. Die Seriengrenzen entsprechen den

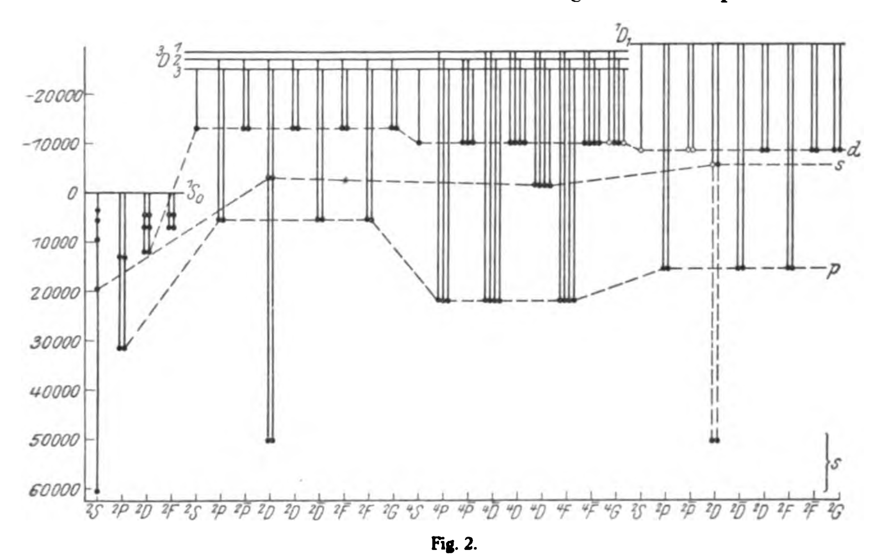


Fig. 2.

Normalzuständen des positiven Ions. Empirische Belege zur Prüfung der Theorie lassen sich bisher kaum beibringen. Wir machen eine Anwendung der Hundschen Gedanken auf das Cu-Spektrum, um zu zeigen, in welcher Weise die Ergebnisse dieser Untersuchung in die Seriensysteme des Cu-Spektrums sich einordnen und in welcher Richtung die experimentelle Untersuchung unseres Erachtens ihren Fortgang wird nehmen müssen, um von den Multipletts zu Serien zu gelangen.

Die vorstehende Fig. 2 enthält Terme und Grenzen des Bogenspektrums von Cu. Als Abszisse sind die theoretisch erwarteten Terme des ersten und zweiten Termsystems eingetragen, Ordinate ist eine Wellen-

---

1) Vgl. H. Stücklen, ZS. f. Phys. 34, 562, 1925.

2) F. Hund, ebenda, S. 296, 1925.

zahlskale. Die beobachteten Terme sind ihrer energetischen Lage im Spektrum entsprechend als Punkte in die Figur eingezeichnet. Die vermutliche Lage einiger erwarteter, aber bisher nicht beobachteter Terme ist durch kleine Kreise gekennzeichnet. Die Terme des ersten Termsystems (links in der Figur) streben der bekannten einfachen Grenze $^1S_0$ zu. Dagegen konvergieren die Terme des zweiten Termsystems gegen vier Seriengrenzen: $^3D_3$, $^3D_2$, $^3D_1$, $^1D_1$. Lage und Aufspaltung der Grenzen gelten nur angenähert. Jede senkrechte Linie kennzeichnet eine Termserie. Wie die Figur zeigt, sind im ersten Termsystem mehrere Termserien beobachtet, während im zweiten Termsystem des Cu im wesentlichen nur die Grundglieder der Serien bekannt sind. Die gestrichelten Verbindungslinien verbinden solche Terme, die durch Anlagerung eines s-, p-, d-Elektrons an den Atomrumpf entstehen. Hervorzuheben ist unsere Auffassung, daß wir die beiden höher liegenden Dublettermgruppen (in der Figur links neben den Quartettermen) den tiefer liegenden ^3D-Grenzen zugeordnet haben, während wir die beiden tiefer liegenden Dublettgruppen (in der Figur rechts von den Quartetttermen) der höher liegenden $^1D_1$-Grenze zuordnen. Trotzdem die energetische Lage der Termgruppen gegen diese Auffassung spricht, glauben wir diese Zuordnung vorschlagen zu sollen, weil die Dubletterme, welche wir der zweifachen Seriengrenze ($^3D_3$, $^3D_2$) zuordnen, durchweg große Aufspaltung haben und ebenso wie die Quartetterme „verkehrt“ sind. während die Aufspaltung der Dubletterme, die wir der einfachen Seriengrenze ^1D zuordnen, durchweg um ein Mehrfaches kleiner ist und diese Terme „regelrecht“ sind.

Durch Beobachtung des Dubletterms $^2D^1$ mit den Termwerten — 2349,8 und — 5664,0 ($\Delta \nu = 3314{,}2$), der durch Zeemaneffektmessung gestützt ist (vgl. Tabelle 1) und den man als höheres Serienglied zum tiefsten Term ^2D des zweiten Termsystems mit den Termwerten 51 105,5 und 49 062,6 ($\Delta \nu = 2042{,}9$) auffassen kann, schließen wir auf die Lage der Grenze ^3D. Aus einer Rydbergformel ergibt sich die Grenze bei etwa — 26 000, d. h. die Grenze ^3D liegt 9,5 Volt über dem tiefsten Term ^2D. Daß die Ionisierungsarbeit des Cu-Atoms im Zustand

$$\left.\begin{array}{lcc} n_k \;.\;.\;. & 3_3 & 4_1 \\ \text{Cu} \;.\;.\;. & 9 & 2 \end{array}\right\} (9{,}5 \text{ Volt})$$

größer ist als im Zustand

$$\left.\begin{array}{lcc} n_k \;.\;.\;. & 3_3 & 4_1 \\ \text{Cu} \;.\;.\;. & 10 & 1 \end{array}\right\} (7{,}6 \text{ Volt}),$$

ist verständlich, da 10 Elektronen in 3_3-Bahnen die Kernladung stärker abschirmen werden als 9 Elektronen in 3_3-Bahnen und ein Elektron in einer 4_1-Bahn.

Wir stellen auf Grund der Lage der Terme und Grenzen des Cu-Spektrums eine Kombinationsrelation (in Volt) auf, welche die energetischen Verhältnisse bei Sprüngen des 4_1- bzw. 3_3-Elektrons zu übersehen gestattet. Wir gehen aus von der Elektronenkonfiguration 10; 1 (vgl. Fig. 3) und zählen Energie, die vom Atom aufgenommen wird, positiv, die abgegeben wird, negativ. Zum Heraufheben des 3_3-Elektrons in eine 4_1-Bahn (9; 2) sind 1,4 Volt erforderlich ($2\,{}^1S_1 - {}^2D$). Zur Ionisierung dieses Cu-Atoms in der 4_1-Schale (9; 1 → 1) sind 9,5 Volt nötig (Grenze des zweiten Termsystems). Beim Übergang des 4_1-Elektrons in die 3_3-Schale (10; → 1) werden (1,9 + 1,4) = 3,3 Volt $\{= ({}^1S_0 - 3\,\gamma) + ({}^2S_1 - {}^2D)\}$ und beim Rückgang des äußeren Elektrons in die 4_1-Bahn (10; 1) 7,6 Volt frei (Grenze des ersten Termsystems). Damit ist Fig. 3 unmittelbar verständlich:

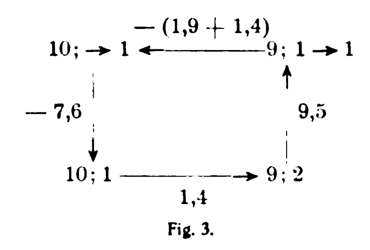


Fig. 3.

Fig. 2 zeigt, wie erwähnt, daß bisher im wesentlichen nur die Grundglieder der Termserien analysiert sind, während höhere Serienglieder nicht auffindbar waren (abgesehen vom Term ${}^2D^1$). Dieser Sachverhalt hat sich bekanntlich in einer Reihe komplizierter Spektra gezeigt. Hund sieht einen Grund dafür in dem Umstand, daß die Multipletts in höheren Seriengliedern nicht mehr auffindbar sind, weil die Terme derselben im allgemeinen gegen verschiedene Seriengrenzen konvergieren und deshalb die Multipletts als solche in höheren Seriengliedern nicht mehr erkennbar sind. Die Methode, die wir bei der Analyse der Energiestufen benutzen, ist jedoch von diesem Verhalten der Multipletterme unabhängig, weil nicht Multipletts zur Festlegung der Energiestufen dienen, sondern die Energiestufen aus den Messungen direkt gewonnen werden. Da systematisch nach allen etwa vorhandenen Niveaus gesucht wurde, hätten dieselben auffindbar sein müssen, wenn mindestens drei Kombinationen mit diesen Niveaus beobachtet sind. In Wirklichkeit zeigt die Untersuchung, daß

die höheren Serienglieder aus den bisherigen Messungen nicht analysierbar sind. Zwar ist anzunehmen, daß eine Reihe schwacher, nicht eingeordneter Linien Übergänge darstellen, in denen höhere Serienglieder kombinieren, solche Kombinationen sind jedoch nicht häufig genug beobachtet, um die Lage der Terme zweifelsfrei festzustellen. Speziell im Cu-Spektrum sind die Kombinationen der Seriengrundglieder mit negativen Termwerten im allgemeinen so schwach und lückenhaft, daß die Zuordnung von j-Werten in mehreren Fällen nicht eindeutig ist. Im Rhodiumspektrum[1]) scheinen die vorzüglichen, von Kayser ausgeführten Messungen ein Vordringen zu höher liegenden Termgruppen zu gestatten. Um allgemein von den Multipletts zu den Serien zu gelangen, sind unseres Erachtens umfangreiche Neumessungen in den in Frage kommenden Spektren erforderlich, wobei besonderes Augenmerk auf die Beobachtung der Linien geringster Intensität zu legen ist. Ob das gesteckte Ziel mit langfristigen Aufnahmen intensiver Lichtquellen bereits zu erreichen ist, oder ob neue experimentelle Methoden ersonnen werden müssen, um die Kombinationen höherer Serienglieder meßbar lichtstark anzuregen, müssen Versuche ergeben.

9. Die eingeordneten Linien. In Tabelle 5 sind die gedeuteten Linien des Bogenspektrums zusammengestellt. Im ganzen sind im Spektrum des Kupferbogens etwa 660 Linien gemessen, die dem Bogenspektrum und teilweise dem Funkenspektrum des Cu angehören. Im ganzen sind nunmehr 370 Linien des Bogenspektrums geordnet, davon entfallen 30 Linien auf die bekannten Serien des ersten Termsystems, während 340 Linien Kombinationen zwischen 67 Termen des zweiten Systems sind.

In der Tabelle sind die Wellenlängen in Luft, bezogen auf internationale Normalen, angegeben. Aus der zweiten Spalte ist außer der Intensitätsangabe[2]) ersichtlich, welche Beobachter[3]) einzelne Linien gemessen haben. Terme des erstens Termsystems sind mit Laufzahlen (effektiven Quantenzahlen) versehen worden, Terme des zweiten Systems sind ohne Laufzahlen notiert.

---

[1]) Erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

[2]) Größere Zahlen bedeuten größere Intensitäten. Exner und Haschek numerieren ihre Intensitätsskale von 1 bis 100, die übrigen Beobachter von 1 bis 10. Bemerkungen zu den Intensitätsangaben: R bedeutet, daß die Linie im Bogen „selbstumgekehrt" ist, u = unscharf, r = nach Rot verbreitert, v = nach Violett verbreitert.

[3]) Ex bedeutet Exner und Haschek, Ha = Hasbach, Hu = Huppers, Ed = Eder und Valenta, A = Aretz, M = Meggers, P = Piña, H = Handke.

Tabelle 5. Eingeordnete Linien des Bogenspektrums von Cu.

λ	Intensität Ex	Hs	Ed	A	M	$\nu_{\text{int. vac}}$	Bezeichnung
8092,74	—	—	2	—	10	12 353,37	$2\,{}^2P_2 - 2\,{}^2S_1$
7933,20	—	—	2	—	10	601,79	$2\,{}^2P_1 - 2\,{}^2S_1$
7193,56	—	—	—	—	2 *u*	13 897,49	${}^2F_3^1 - {}^4G_4$
54,29	—	—	—	—	1	973,78	${}^2F_3^1 - {}^4\overline{F}_4$
24,66	—	—	—	—	1	14 031,90	${}^2F_3^1 - {}^4D_2^1$
7039,34	—	—	—	—	3	201,96	${}^2\overline{D}_3^1 - {}^2D_2^3$
6920,09	—	—	—	1	4 *u*	446,69	${}^2\overline{D}_3^1 - {}^2D_3^3$
05,90	—	—	2	3 *u*	6	476,39	${}^2\overline{D}_3^1 - {}^2G_4$
6881,94	—	—	—	—	2	526,78	${}^2\overline{D}_3^1 - {}^2\overline{F}_4$
21,86	—	—	—	—	1 *u*	654,73	${}^2P_2^1 - {}^2\overline{F}_3$
6629,73	—	—	—	1 *u*	1	15 079,40	${}^2F_3^1 - {}^4\overline{F}_3$
21,62	1	1	3	1 *u*	4	097,87	${}^2F_4^1 - {}^2G_4$
6599,68	—	—	—	5	—	148,07	${}^2F_4^1 - {}^2\overline{F}_4$
83,54	—	—	—	2	—	185,20	${}^2F_3^1 - {}^4\overline{F}_2$
44,43	—	—	—	2 *u*	1 *u*	275,97	${}^2\overline{D}_3^1 - {}^4S_2$
06,14	—	—	—	2 *u*	—	365,87	${}^2\overline{D}_3^1 - {}^4G_4$
6485,14	1	1	1	5 *u*	2	415,61	${}^2\overline{D}_3^1 - {}^4D_3^1$
74,18	1	1 *u*	3	5 *u*	3	441,70	${}^2\overline{D}_3^1 - {}^4\overline{F}_4$
15,16	—	—	—	1 *u*	1	583,78	${}^2P_2^1 - {}^4S_2$
6358,09	—	—	—	2 *u*	—	723,66	${}^2P_2^1 - {}^4D_3^1$
25,45	1 *u*	1 *u*	1	4	—	804,78	${}^2\overline{D}_3 - {}^4D_4$
6268,30	1	1 *u*	2	6 *u*	—	948,88	${}^2F_4^1 - {}^4\overline{F}_5$
53,37	—	1 *u*	—	2 *u*	—	986,95	${}^2F_4^1 - {}^4G_4$
33,79	—	—	—	1 *u*	—	16 037,18	${}^2F_4^1 - {}^4D_3^1$
23,66	1	—	1	3 *u*	—	063,27	${}^2F_4^1 - {}^4\overline{F}_4$
5857,03	—	—	1	—	—	17 068,77	${}^2P_2 - {}^4D_3$
5782,13	50	8	8	6 *u*	—	289,88	${}^2D_2 - 2\,{}^2P_1$
32,36	1	1 *u*	3	1	—	439,99	${}^2F_4 - {}^4D_4$
00,25	30	6	8	5	—	538,23	${}^2D_2 - 2\,{}^2P_2$
5631,65	—	—	—	1	—	751,87	$\mathfrak{e}_2 - {}^2G_4^1$
5554,98	2	3	3	0	—	996,88	${}^4\overline{D}_3 - {}^4D_4$
35,79	2 *u*	3 *u*	4 *v*	0 *u*	—	18 059,28	${}^2\overline{D}_3 - {}^2D_3^1$
5462,97	—	—	2	—	—	300,00	${}^2\overline{D}_2 - {}^4D_1$
32,07	2 *u*	2 *u*	—	0 *u*	—	404,07	${}^4\overline{D}_2 - {}^4D_3$
08,3	1 *u*	1 *u*	—	—	—	484,97	${}^2\overline{D}_2 - {}^2D_3^1$
5391,63	2 *u*	2 *u*	—	1	—	542,11	${}^4\overline{D}_3 - {}^4D_3$
60,10	1	1	—	1	—	651,18	${}^2P_1 - {}^4D_1$
55,0	1 *u*	1 *u*	—	—	—	668,95	${}^4\overline{D}_1 - {}^4D_2$
52,68	1	2	—	—	—	677,03	${}^2F_3 - {}^4D_4$
5292,55	8 *r*	4	—	4	—	889,24	${}^4\overline{D}_4 - {}^4D_4$
50,51	1 *u*	—	—	0 *u*	—	19 040,48	${}^4\overline{D}_2 - {}^4D_2$
20,08	20	6	—	4	—	151,47	$2\,{}^2P_2 - 3\,{}^2D_2$

λ	Intensität Ex	Ha	Ed	A	M	$\nu_{\text{int, vac}}$	Bezeichnung
5218,20	200	10	—	6 *v*	—	19 158,37	$2\,{}^2P_2 - 3\,{}^2D_3$
12,89	—	—	—	1 *u*	—	178,88	${}^4\overline{D}_3 - {}^4D_2$
00,95	1 *u*	1 *u*	—	2 *u*	—	221,94	${}^2F_3 - {}^4D_3$
5153,26	100	8 *u*	—	6	—	399,81	$2\,{}^2P_1 - 3\,{}^2D_2$
44,11	1 *u*	1 *u*	—	3	—	434,31	${}^4\overline{D}_4 - {}^4D_3$
11,94	1	2	—	2	—	556,61	${}^4\overline{D}_1 - {}^4D_1$
05,58	50	8 *u*	—	5 *R*	—	580,97	${}^2D_3 - 2\,{}^2P_2$
5034,33	1 *u*	2 *u*	—	2 *u*	—	858,09	${}^2F_3 - {}^4D_2$
16,63	2	3	—	—	—	928,14	${}^4\overline{D}_2 - {}^4D_1$
4866,2	1 *u*	3 *u*	—	—	—	20 544,17	${}^2\overline{D}_3 - {}^2D_3^2$
42,2	—	1 *u*	—	—	—	646,01	${}^4F_2 - {}^4D_3$
4797,07	1	2	—	—	—	840,24	${}^4F_3 - {}^4D_4$
76,2	1 *u*	1 *u*	—	—	—	931,32	${}^2F_3 - {}^2D_3^1$
67,5	1 *u*	2 *u*	—	—	—	969,51	${}^2\overline{D}_2 - {}^2D_3^2$
04,60	—	6	—	—	—	21 249,87	${}^4F_4 - {}^4D_4$
4697,49	2 *u*	4 *u*	—	—	—	282,03	${}^4F_2 - {}^4D_2$
74,76	4	6 *u*	—	—	—	385,52	${}^4F_3 - {}^4D_3$
51,13	20	8	—	—	—	494,14	${}^4F_5 - {}^4D_4$
4586,97	20	6 *u*	—	—	—	794,80	${}^4F_4 - {}^4D_3$
39,70	3 *u*	4 *u*	—	—	—	22 021,73	${}^4F_3 - {}^4D_2$
30,84	15	6 *r*	—	—	—	064,78	$2\,{}^2P_2 - 3\,{}^2S_1$
09,39	8	4	—	—	—	169,75	${}^4F_2 - {}^4D_1$
07,5	2 *u*	1 *u*	—	—	—	179,05	${}^2F_4 - {}^2D_3^2$
4480,38	10	6 *r*	—	—	—	313,31	$2\,{}^2P_1 - 3\,{}^2S_1$
15,60	2 *u*	3 *u*	—	—	—	640,62	${}^4P_1 - {}^4D_2$
4397,0	1 *u*	—	—	—	—	736,41	${}^4\overline{D}_3 - {}^2D_3^2$
78,2	20	6 *u*	—	—	—	834,02	${}^4P_2 - {}^4D_3$
28,7	1 *u*	—	—	—	—	23 095,17	${}^4F_3 - {}^2D_3^1$
4275,13	20	6	—	—	—	384,53	${}^4P_3 - {}^4D_4$
59,43	2 *u*	2 *u*	—	—	—	470,70	${}^4P_2 - {}^4D_2$
53,34	1 *u*	—	—	—	—	504,34	${}^4F_4 - {}^2D_3^1$
48,97	8	4	—	—	—	528,53	${}^4P_1 - {}^4D_1$
31,0	1 *u*	—	—	—	—	628,43	${}^4\overline{D}_4 - {}^2D_3^2$
4177,76	10	4 *u*	—	—	—	929,57	${}^4P_3 - {}^4D_3$
21,7	—	1 *u*	—	—	—	24 255,01	${}^2\overline{D}_3 - {}^2D_2^3$
04,23	3	2	—	—	—	358,29	${}^4P_2 - {}^4D_1$
4080,53	2	1 *u*	—	—	—	499,72	${}^2\overline{D}_3 - {}^2D_3^3$
75,59	2	3	—	—	—	529,40	${}^2\overline{D}_3 - {}^2G_4$
63,30	10	4 *u*	—	—	—	603,64	$2\,{}^2P_2 - 4\,{}^2D_2$
62,69	100	6 *u*	—	—	—	607,33	$2\,{}^2P_2 - 4\,{}^2D_3$
50,66	2	1	—	—	—	680,39	${}^2\overline{D}_2 - {}^2D_2^3$
22,67	100	6 *u*	—	—	—	852,13	$2\,{}^2P_1 - 4\,{}^2D_2$
10,85	1	—	—	—	—	925,35	${}^2\overline{D}_2 - {}^2D_3^3$
03,04	2	2	—	—	—	973,97	${}^2P_2 - {}^2D_2^3$

λ	Intensität Ex	Intensität Hs	$\nu_{\text{int. vac}}$	Bezeichnung
3964,15	1	—	25 218,96	${}^2P_2 - {}^2D_3^3$
46,88	1	—	329,34	${}^2\overline{D}_3 - {}^4S_2$ od. $\gamma_3 - {}^2P_2^1$
33,00	1	—	418,70	${}^2\overline{D}_3 - {}^4G_4$
25,27	2	1	468,75	${}^2\overline{D}_3 - {}^4D_3^1$
21,27	2	1 *u*	494,73	${}^2\overline{D}_3 - {}^4\overline{F}_4$
3899,1	1 *u*	—	639,71	${}^4P_3 - {}^2D_3^1$
81,71	1	—	754,54	${}^2\overline{D}_2 - {}^4S_2$
61,76	3	3 *u*	888,29	$2\,{}^2P_2 - 4\,{}^2S_1$
25,05	2	3	26 136,07	$2\,{}^2P_1 - 4\,{}^2S_1$
20,88	2	2	164,59	${}^2F_4 - {}^2G_4$
17,50	1	—	187,74	${}^2P_2 - {}^4D_3^1$
13,54	2	1	214,93	${}^2F_4 - {}^2F_4$
05,30	3	2 *u*	271,68	${}^2P_2 - {}^4D_2^1$
00,50	2	2	304,86	${}^2F_4 - {}^4D_4^1$
3799,88	1	1	309,15	${}^4\overline{D}_2 - {}^2D_2^3$
80,05	1	—	447,19	${}^4\overline{D}_3 - {}^2D_2^3$
64,82	1	—	554,14	${}^4\overline{D}_2 - {}^2D_3^3$
59,50	2	2	591,71	${}^4\overline{D}_3 - {}^2\overline{F}_3$
41,25	4	3	721,46	${}^4\overline{D}_3 - {}^2G_4$
34,23	2	2	771,68	${}^4\overline{D}_3 - {}^2\overline{F}_4$
21,70	1	1 *u*	861,79	${}^4\overline{D}_3 - {}^4D_4^1$
20,77	2	2	868,50	${}^2D_2 - {}^4P_2$
00,53	6	2	27 015,49	${}^2F_4 - {}^4\overline{F}_5$ od. $\delta_1 - {}^2P_2^1$
3699,1	1	1 *u*	025,93	${}^2\overline{D}_2 - {}^4\overline{F}_3$
87,5	2 *u*	3 *u*	110,92	$2\,{}^2P_2 - 5\,{}^2D_3$
84,93	1 *u*	1	129,90	${}^2F_4 - {}^4\overline{F}_4$
84,67	2	2	131,82	${}^2\overline{D}_2 - {}^4\overline{F}_2$
65,74	2	2	271,89	${}^2F_3 - {}^2\overline{F}_3$
59,36	2	2	319,41	${}^2P_2 - {}^4\overline{F}_3$
54,3	2 *u*	2 *u*	357,24	$2\,{}^2P_1 - 5\,{}^2D_2$
52,40	2 *u*	1 *u*	371,46	${}^2F_3 - {}^2D_3^3$
50,86	1	1	383,01	${}^4\overline{D}_2 - {}^4S_2$
48,39	2	2	401,53	${}^2F_3 - {}^2G_4$
45,24	3	2	425,21	${}^2P_2 - {}^4\overline{F}_2$
41,69	3	2	452,01	${}^2F_3 - {}^2\overline{F}_4$
32,56	2	1	520,99	${}^4D_3 - {}^4S_2$
29,79	2	1	541,99	${}^2F_3 - {}^4D_4^1$
24,24	5 *r*	2 *u*	584,15	${}^4\overline{D}_4 - {}^2D_3^3$
21,25	10	3	606,92	${}^4\overline{D}_2 - {}^4D_2^1$
20,35	3	2	613,78	${}^4\overline{D}_4 - {}^2G_4$
14,22	3	2	660,60	${}^4\overline{D}_3 - {}^4D_3^1$
13,76	5	3	664,12	${}^4\overline{D}_4 - {}^2\overline{F}_4$
10,81	3	2	686,72	${}^4\overline{D}_3 - {}^4\overline{F}_4$
09,30	2	2	698,30	${}^2D_2 - {}^4P_1$ od. ${}^4\overline{P}_3 - {}^4\overline{D}_3$

λ	Intensität Ex	Intensität Hs	$\nu_{\text{int, vac}}$	Bezeichnung
3602,04	10	6	27 754,19	$^4\overline{D}_4 - {}^4D_4^1$
3594,03	2	2	816,02	$^2D_3 - {}^4P_3$
44,97	3	2	28 200,94	$^2F_3 - {}^4S_2$
33,74	10	4 *u*	290,54	$^2F_3 - {}^4G_4$
30,39	10	6	317,38	$^2D_2 - {}^4F_3$
27,49	6	4	340,65	$^2F_3 - {}^4D_3^1$
24,24	6	4	366,86	$^2F_3 - {}^4\overline{F}_4$
17,03	2	2	425,00	$^2F_3 - {}^4D_2^1$
12,12	8	4 *u*	464,73	$^4\overline{D}_4 - {}^4\overline{F}_5$
07,38	1	—	503,17	$^4\overline{D}_4 - {}^4G_4$
01,52	1	—	550,87	$^4F_2 - {}^2D_2^3$
01,31	1	—	552,59	$^4\overline{D}_4 - {}^4D_3^1$
3498,06	3	2	579,10	$^4\overline{D}_4 - {}^4F_4$
88,85	2	2	654,53	$^4\overline{D}_2 - {}^4\overline{F}_3$
76,00	8	4	760,50	$^4\overline{D}_2 - {}^4\overline{F}_2$
72,14	3	3	792,47	$^4\overline{D}_3 - {}^4\overline{F}_3$
59,42	2	1	898,31	$^4\overline{D}_3 - {}^4\overline{F}_2$
57,68	6	3	911,34	$^2D_3 - {}^4P_2$
40,52	—	3	29 057,10	$^2D_2 - {}^4F_2$
36,53	—	1 *u*	090,82	$^2\overline{D}_2 - {}^2S_1$
02,22	6	3	384,20	$^2P_2 - {}^2S_1$
3396,32	2	1	435,23	$^4F_3 - {}^2\overline{F}_3$
95,47	2	2	442,59	$^2P_1 - {}^2S_1$
92,01	1	1 *u*	472,61	$^2F_3 - {}^4\overline{F}_3$
84,82	2	2 *u*	535,21	$^4F_3 - {}^2D_3^3$
81,43	4	3	564,81	$^4F_3 - {}^2G_4$
75,67	2	2	615,24	$^4F_3 - {}^2\overline{F}_4$
58,76	1	—	764,38	$^4F_2 - {}^4D_3^1$
49,29	6	4 *u*	848,51	$^4F_2 - {}^4D_2^1$
37,85	10	6	950,79	$^2D_3 - {}^4F_4$
35,24	4	3	974,22	$^4F_4 - {}^2\overline{F}_4^1$
29,64	4	4	30 024,71	$^4F_4 - {}^2\overline{F}_4$
19,69	5	4	114,68	$^4F_4 - {}^4D_4^1$
3292,90	4	3 *R*	359,61	$^2D_3 - {}^4F_3$
92,39	2	2	364,31	$^4F_3 - {}^4S_2$
82,72	5	4	453,82	$^4F_3 - {}^4G_4$
79,82	8	3	480,74	$^2D_2 - {}^2F_3$
77,31	2	2	504,08	$^4F_3 - {}^4D_3^1$
73,97	1000 *R*	10 *R*	535,19	$1\,{}^2S_1 - 2\,{}^2P_1$
68,28	3	3	588,33	$^4F_3 - {}^4D_2^1$
52,22	—	2	739,35	$^4P_2 - {}^2D_2^3$
47,55	1000 *R*	10 *R*	783,63	$1\,{}^2S_1 - 2\,{}^2P_2$
43,16	8	4 *u*	825,28	$^4F_4 - {}^4\overline{F}_5$
39,16	—	1 *u*	863,34	$^4F_4 - {}^4G_4$

λ	Intensität Ex	Ha	Hu	P	$\nu_{\text{int. vac}}$	Bezeichnung
3235,71	5	4	—	—	30 896,24	${}^4F_2 - {}^4\bar{F}_3$
33,89	1	2	—	—	913,62	${}^4F_4 - {}^4D_{\substack{1\\3}}$
31,17	5	4	—	—	939,64	${}^4F_4 - {}^4\bar{F}_4$
26,60	3	2 *u*	—	—	983,44	${}^4P_1 - {}^4S_2$
24,65	3	3	—	—	31 002,18	${}^4F_2 - {}^4\bar{F}_2$
23,42	3	3 *u*	—	—	014,00	${}^4P_2 - {}^2G_4$
18,23	—	1 *u*	—	—	064,00	${}^4P_2 - {}^2\bar{F}_4$
09,47	—	1 *u*	—	—	148,87	${}^4P_1 - {}^4\bar{F}_4$
08,24	8	4	3	—	160,80	${}^2D_2 - {}^4\bar{D}_3$
3194,10	10	6	5	—	298,70	${}^2D_2 - {}^4\bar{D}_2$
60,05	2	2	—	—	635,84	${}^4F_3 - {}^4\bar{F}_3$
56,62	3	3	2	—	670,33	${}^2D_2 - {}^4\bar{D}_1$
49,50	2	2	—	—	741,90	${}^4F_3 - {}^4\bar{F}_2$
42,43	10	6	3	—	813,30	${}^4P_2 - {}^4S_2$
40,32	8	4	2	—	834,67	${}^4P_3 - {}^2D_{\substack{3\\2}}$
28,69	10	4	2	—	953,07	${}^4P_2 - {}^4D_{\substack{1\\3}}$
26,11	15	6	3	—	979,43	${}^4P_3 - {}^2\bar{F}_3$
20,45	3	2 *u*	—	—	32 037,41	${}^4P_2 - {}^4D_{\substack{1\\2}}$
16,35	15	4 *u*	1	—	079,55	${}^4P_3 - {}^2D_{\substack{3\\3}}$
13,47	2	2	—	—	109,22	${}^4P_3 - {}^2G_4$
08,60	20	6 *r*	3	—	159,51	${}^4P_3 - {}^2\bar{F}_4$
3099,92	10	4	2	—	249,53	${}^4P_3 - {}^4D_{\substack{1\\4}}$
93,99	10	6	2	—	311,33	${}^2D_3 - {}^4\bar{D}_4$
73,80	8	4	3	—	523,61	${}^2D_3 - {}^2F_3$
68,91	1	2	2	—	575,41	${}^2D_2 - {}^2P_1$
63,42	10	6	5	—	633,76	${}^2D_2 - {}^2P_2$
36,11	10	6	5	—	927,35	${}^2D_2 - {}^2\bar{D}_2$
24,99	3	2	1	—	33 048,35	${}^4P_3 - {}^4D_{\substack{1\\3}}$
22,61	4	3	2	—	074,37	${}^4P_3 - {}^4\bar{F}_4$
12,02	—	3 *u*	2 *u*	—	190,61	${}^4P_2 - {}^4\bar{F}_2$
10,84	10	5	4	—	203,62	${}^2D_3 - {}^4\bar{D}_3$
2998,38	2	2	—	—	341,66	${}^2D_3 - {}^4\bar{D}_2$
97,36	10	4	5	—	353,02	${}^2D_2 - {}^2\bar{D}_3$
82,77	1	1 *u*	—	—	516,11	${}^4\bar{D}_4 - {}^2G_{\substack{1\\4}}$
79,38	3	2 *u*	1 *u*	—	554,22	${}^4\bar{D}_4 - {}^2\bar{F}_{\substack{1\\3}}$
61,18	20	6	10	—	760,51	${}^2D_3 - {}^2F_4$
2882,94	8	4	4	—	34 676,71	${}^2D_3 - {}^2P_2$
58,74	3	2	2	—	970,17	${}^2D_3 - {}^2\bar{D}_2$
24,38	20	8	6	—	35 395,59	${}^2D_3 - {}^2\bar{D}_3$
2786,52	1	—	—	—	876,49	${}^4F_4 - {}^2G_{\substack{1\\4}}$
83,57	2	2 *u*	1	—	914,51	${}^4F_4 - {}^2\bar{F}_{\substack{1\\3}}$
68,89	2	3	—	—	36 104,86	${}^2D_2 - 3\,{}^2P_1$
66,39	50	8	6	—	137,58	${}^2D_2 - 3\,{}^2P_2$
2630,00	2	2	2	—	38 011,54	${}^4P_3 - {}^2G_{\substack{1\\4}}$

λ	Intensität Ex	Hs	Hu	P	H	$\nu_{\text{int. vac}}$	Bezeichnung
2627,37	2	1	1	—	—	38 049,57	${}^4P_3 - {}^2F_3^1$
18,38	50 *R*	10 *r*	10 *R*	—	—	180,17	${}^2D_3 - 3\,{}^2P_2$
2492,14	5 *R*	8	4 *R*	—	—	40 114,08	$1\,{}^2S_1 - {}^4P_2$
41,63	2	6	4 *R*	—	—	942,15	$1\,{}^2S_1 - {}^4P_1$
06,66	3	6	3	—	—	41 538,75	${}^2D_2 - \mathfrak{a}_3$
2392,63	5	8 *r*	5 *R*	—	—	782,26	${}^2D_2 - \mathfrak{b}_2$
69,88	2	6	3	—	—	42 183,23	${}^2D_2 - 4\,{}^2F_3$
63,20	—	1 *u*	—	—	—	302,61	$1\,{}^2S_1 - {}^4F_2$
03,11	1	6	3	—	—	43 406,17	${}^2D_2 - {}^2\overline{D}_3^1$
2293,83	3 *R*	8 *R*	5 *R*	—	—	581,72	${}^2D_3 - \mathfrak{a}_3$
81,07	—	—	—	2	—	825,63	${}^2D_3 - \mathfrak{b}_2$
63,09	2 *R*	6 *R*	2 *R*	—	—	44 173,70	${}^2D_2 - {}^2P_1^1$
60,49	1	4	1 *R*	—	—	224,50	${}^2D_3 - 4\,{}^2F_{3,4}$
44,24	—	2	1	—	—	544,61	$1\,{}^2S_1 - {}^4\overline{D}_2$
38,43	—	2 *u*	2 *R*	—	—	660,20	${}^2D_2 - 5\,{}^2F_3$
27,74	2 *R*	6 *R*	2 *R*	—	—	874,45	${}^2D_2 - {}^2F_3^1$
25,67	—	2 *R*	1 *R*	—	—	916,37	$1\,{}^2S_1 - {}^4\overline{D}_1$
15,65	2 *R*	4 *R*	1 *R*	—	—	45 119,43	${}^2D_2 - {}^2\overline{D}_2^1$
14,56	2 *R*	6 *R*	1 *R*	—	—	141,63	${}^2D_3 - {}^2P_2^1$
07,28	—	—	1	—	—	290,47	${}^2D_2 - \mathfrak{c}_2$
2199,65	2 *R*	6 *R*	1 *R*	—	—	447,52	${}^2D_3 - {}^2\overline{D}_3^1$
81,68	—	1 *u*	1 *R*	—	—	821,74	$1\,{}^2S_1 - {}^2P_1$
78,91	—	1 *u*	—	6	—	879,98	$1\,{}^2S_1 - {}^2P_2$
78,13	—	—	1 *R*	—	—	896,40	${}^2D_2 - \mathfrak{d}_2$
71,75	—	1 *u*	—	—	—	46 031,40	${}^2D_2 - \mathfrak{e}_2$
65,06	—	1 *u*	1	—	—	173,60	$1\,{}^2S_1 - {}^2\overline{D}_2$
40,60	—	—	—	2	—	701,04	${}^2D_3 - 5\,{}^2F_{3,4}$
30,70	—	1	1	1	—	917,96	${}^2D_3 - {}^2F_3^1$
24,1	—	1	—	4	—	47 063,92	${}^2D_2 - \mathfrak{f}_2$
19,80	—	—	—	0	—	159,36	${}^2D_3 - {}^2\overline{D}_2^1$
12,02	—	2	1	2	—	333,02	${}^2D_3 - \mathfrak{c}_2$
2085,22	—	1	—	—	—	941,17	${}^2D_3 - \mathfrak{d}_2$
79,47	—	—	—	4 *u*	—	48 073,69	${}^2D_3 - \mathfrak{e}_2$
35,74	—	1	—	—	—	49 106,27	${}^2D_3 - \mathfrak{f}_2$
1817,3	—	—	—	—	1	55 026,7	$1\,{}^2S_1 - \mathfrak{b}_2$
1774,4	—	—	—	—	2	56 357,1	$1\,{}^2S_1 - {}^2P_2^1$
41,6	—	—	—	—	8	57 418,5	$1\,{}^2S_1 - {}^2P_1^1$
13,0	—	—	—	—	2	58 377,1	$1\,{}^2S_1 - {}^2\overline{D}_2^1$
08,5	—	—	—	—	7	530,9	$1\,{}^2S_1 - \mathfrak{c}_2$
1692,8	—	—	—	—	7	59 073,7	$1\,{}^2S_1 - \mathfrak{d}_2$
87,2	—	—	—	—	8	269,8	$1\,{}^2S_1 - \mathfrak{e}_2$
58,4	—	—	—	—	5	60 299,1	$1\,{}^2S_1 - \mathfrak{f}_2$

Nachtrag.

λ	Intensität Ex	Ha	Hu	P	A	$\nu_{\text{int. vac}}$	Bezeichnung
6840,99	—	—	—	—	1 *u*	14 613,75	${}^2F_3^1 - {}^4\overline{P}_2$
6550,98	—	—	—	—	1	15 260,67	${}^2F_4^1 - {}^4G_5$
6216,38	—	—	—	—	2	16 082,08	${}^2\overline{D}_3^1 - {}^4\overline{P}_2$
4513,20	1	1 *u*	—	—	—	22 151,05	${}^2P_1 - {}^2D_2^1$
4336,00	1 *u*	—	—	—	—	23 056,24	${}^4\overline{D}_1 - {}^2D_2^1$
4242,26	2	1 *u*	—	—	—	23 565,70	${}^4\overline{D}_3 - {}^2D_2^1$
4123,27	2	2 *u*	—	—	—	24 245,77	${}^2F_3 - {}^2D_2^1$
4003,04	2	2	—	—	—	24 973,97	${}^2P_2 - {}^2D_2^2$
3800,50	2	2	—	—	—	26 304,86	${}^2F_4 - {}^4D_4^1$
3712,00	2	1	—	—	—	26 932,03	${}^2\overline{D}_2 - {}^4\overline{P}_1$
3671,97	2	2	—	—	—	27 225,63	${}^2P_2 - {}^4\overline{P}_1$ od. ${}^4\overline{D}_4 - {}^2G_5$
3655,87	2	2	—	—	—	27 345,49	${}^2P_2^1 - \varepsilon_2$
3652,40	2 *u*	1 *u*	—	—	—	27 371,46	${}^2F_3 - {}^2D_3^2$
3627,33	8	2 *u*	—	—	—	27 560,66	${}^4\overline{D}_2 - {}^4\overline{P}_3$
3599,14	10	6	—	—	—	27 776,55	$2\,{}^2P_2 - 5\,{}^2S_1$
3566,14	1	1 *u*	—	—	—	28 033,51	${}^4\overline{D}_1 - {}^4D_1^1$
3546,45	2	1 *u*	—	—	—	28 189,18	${}^4\overline{D}_1{}^4 - \overline{P}_1$ od. ${}^4\overline{D}_2 - {}^4\overline{P}_2$
3500,31	2	2	—	—	—	28 560,74	${}^4\overline{D}_2 - {}^4\overline{P}_1$
3465,40	2	2 *u*	—	—	—	28 848,46	${}^2\overline{D}_3 - {}^2D_2^4$
3450,34	10	6	—	—	—	28 974,34	${}^2\overline{D}_3 - {}^2\overline{F}_4^1$
3420,16	1	1 *u*	—	—	—	29 230,02	${}^2P_2 - {}^2\overline{P}_1$
3413,34	2	2	—	—	—	29 288,41	${}^2P_1 - {}^2\overline{P}_1$
3381,13	3	2 *u*	—	—	—	29 567,43	${}^2P_2 - {}^2D_2^4$
3380,89	1	—	—	—	—	29 569,53	${}^2\overline{D}_2 - {}^2\overline{P}_2$
3354,48	5	2 *u*	—	—	—	29 802,35	${}^4F_2 - {}^4\overline{P}_3$
3351,23	1	—	—	—	—	29 831,25	${}^4F_5 - {}^2G_5$
3341,18	1	1	—	—	—	29 920,95	${}^2P_1 - {}^2\overline{P}_2$
3317,23	6	4	—	—	—	30 137,00	${}^4F_4 - {}^4G_5$
3311,00	—	1 *u*	—	—	—	30 193,69	${}^4\overline{D}_1 - {}^2\overline{P}_1$
3290,55	20	4	—	—	—	30 381,29	${}^4F_5 - {}^4G_5$
3266,01	3	3	—	—	—	30 609,54	${}^2F_4 - {}^2\overline{F}_4^1$
3217,64	—	1 *u*	—	—	—	31 069,69	${}^4F_5 - {}^4\overline{F}_5$
3151,61	1	1 *u*	—	—	—	31 720,66	${}^2F_3 - {}^2D_2^4$
3118,36	1	1	—	—	—	32 058,88	${}^4\overline{D}_4 - {}^2\overline{F}_4^1$
3039,48	1	—	—	—	—	32 890,84	${}^2F_4 - {}^2G_5^1$
3030,25	2	2 *u*	1	—	—	32 990,99	${}^4P_2 - {}^4\overline{P}_1$
3024,99	2	2	1	—	—	33 048,35	${}^4P_3 - {}^4D_3^1$
3021,56	5	3 *r*	1 *u*	—	—	33 086,46	${}^4P_3 - {}^4\overline{P}_3$
2978,29	3	2 *u*	1 *u*	—	—	33 566,50	${}^4\overline{D}_4 - {}^2D_3^4$
2925,44	1	—	—	—	—	34 172,96	${}^4\overline{D}_4 - \alpha_4$
2924,90	1	1 *u*	—	—	—	34 179,26	${}^4F_3 - {}^2\overline{P}_2$
2911,21	1	1 *u*	—	—	—	34 339,95	${}^4\overline{D}_4 - {}^2G_5^1$

λ	Intensität Ex	Hs	Hu	P	$\nu_{\text{int, vac}}$	Bezeichnung
2874,59	1	—	2 *R*	—	34 777,41	${}^4F_2 — {}^2D_3^4$
2782,61	2	2 *u*	—	—	35 926,97	${}^4F_4 — {}^2D_3^4$
2769,14	1	1	—	—	36 101,61	${}^2P_2 — \gamma_3$
2751,27	2	2 *u*	2	—	36 336,15	${}^4F_3 — \alpha_4$
2723,95	2	2	2	—	36 700,48	${}^4F_4 — {}^2G_5^1$
2702,60	1 *u*	—	—	—	36 990,46	${}^4F_5 — \alpha_4$
2626,60	1 *u*	—	—	—	38 060,73	${}^4P_3 — {}^2D_3^4$
2600,37	—	—	1	—	38 444,53	${}^4\overline{D}_1 — \delta_1$
2598,86	—	—	1	—	38 466,87	${}^4\overline{D}_4 — \gamma_3$
2544,85	—	2 *u*	2	—	39 283,32	${}^4\overline{D}_3 — \varepsilon_2$
2526,59	—	—	1	—	39 567,13	${}^2P_2 — \zeta_{2,3}$
2490,34	—	—	1	—	40 143,07	${}^4P_1 — \beta_2$
2473,37	—	—	1	—	40 418,41	${}^4F_3 — \gamma_3$
2439,89	—	1 *u*	—	—	40 973,03	${}^4P_2 — \beta_2$
2435,88	—	1 *u*	—	—	41 040,45	${}^4\overline{D}_3 — \zeta_{2,3}$
2376,35	—	—	2	—	42 068,48	${}^4P_3 — \beta_2$
2356,80	—	1 *u*	—	—	42 417,46	${}^4P_1 — \delta_1$
2338,69	—	1 *u*	—	—	42 745,82	${}^4P_1 — \varepsilon_2$
2319,56	1	4	1 *u*	—	43 098,42	${}^2D_2 — {}^2P_2^1$
2278,02	—	—	1	—	43 884,09	${}^4F_3 — \zeta_{2,3}$
2230,07	2 *R*	6 *R*	1 *R*	—	44 827,57	${}^2D_3 — {}^2F_4^1$
2024,05	—	—	—	3 *u*	49 389,79	$2\,{}^2S_1 — 3\,{}^2P_2$

10. Bemerkungen zu früheren Untersuchungen. Fräulein Stücklen[1]) hat im Kupferspektrum Absorptionsmessungen mit dem Unterwasserfunken gemacht und versucht, die Hauptabsorptionslinien (Klasse I und I a) in ein Multiplettsystem zu bringen. Sie kombiniert aus ihren Absorptionslinien zwei „Quartettmultipletts" und vermutet als tiefste Terme des zweiten Bogenspektrums von Cu Quartetterme. Die Multipletts sind irreal. Das zweite Bogenspektrum hat an tiefliegenden Termen nur einen Dublett-D-Term. Die Stücklenschen Absorptionslinien der Klassen I und Ia sind folgendermaßen (s. Tabelle S. 749 oben) zu deuten.

Wie man sieht, lassen sich alle Absorptionslinien zwanglos als Kombinationen mit einem der beiden tiefsten Terme ($2\,{}^2S_1$ oder ${}^2D$) des ersten oder zweiten Termsystems deuten, und somit bilden die Stücklenschen Absorptionsmessungen eine wesentliche Stütze für die hier vertretene Auffassung vom Bau des Cu-Spektrums.

[1]) H. Stücklen, ZS. f. Phys. **34**, 562, 1925.

Klasse I:

2230,07	44 827,57	$^2D_3 - {}^2F_4^1$
2227,74	44 874,45	$^2D_2 - {}^2F_3^1$
2225,67	44 916,37	$1\,^2S_1 - {}^4\overline{D}_1$
2215,65	45 119,43	$^2D_3 - {}^2\overline{D}_2^1$
2214,56	45 141,63	$^2D_3 - {}^2P_2^1$
2199,65	45 447,52	$^2D_3 - {}^2\overline{D}_3^1$
2181,68	45 821,74	$1\,^2S_1 - {}^2P_1$
2178,91	45 879,98	$1\,^2S_1 - {}^2P_2$
2165,06	46 173,60	$1\,^2S_1 - {}^2\overline{D}_2$

Klasse Ia:

3273,97	30 535,19	$1\,^2S_1 - 2\,^2P_1$
3247,55	30 783,63	$1\,^2S_1 - 2\,^2P_2$
2263,09	44 173,70	$^2D_2 - {}^2P_1^1$
2244,24	44 544,61	$1\,^2S_1 - {}^4D_2$

Beals[1]) Kombination

$$\begin{array}{cc} & 2\,^2P_1 \\ & 31\,772{,}8 \\ {}^4D_2 - 1276{,}5 & \boxed{33\,048{,}4\ (2)} \end{array}$$

ist nicht real. Kombinationen dieser Art kommen nicht vor. λ 3024,99, ν 33048,35 deuten wir als $^4P_3 - {}^4D_3^1$. Die Niveaus 15 000,4 und 1714,6[1]) halten wir für irreal und deuten die Linien λ 2768,89, ν 36 104,86 mit Paschen-Götze als $^2D_2 - 3\,^2P_1$ und λ 2024,05, ν 49 389,79 als $2\,^2S_1 - 3\,^2P_2$.

Die Kombinationen[2])

	λ	ν
$2\,p_1 - 4\,f$ . . .	4015,8	24 894,22
$2\,p_2 - 4\,f$ . . .	4056,8	24 643,17
$2\,p_1 - 5\,f$ . . .	3512,19	28 464,32
$2\,p_2 - 5\,f$ . . .	3652,36	27 371,99

widersprechen dem Auswahlprinzip und können wohl nicht aufrechterhalten werden. Tatsächlich lassen sich die Linien λ 3512,19 und λ 3652,36 als Kombinationen $^4\overline{D}_4 - {}^4F_5$ bzw. $^2F_3 - {}^2D_3^3$ deuten.

Hicks[3]) hat sich in einer kürzlich erschienenen Untersuchung von einem gänzlich anderen Gesichtspunkt als dem hier vertretenen ein-

[1]) C. S. Beals, Proc. Roy. Soc. (A) **111**, 168, 1926.
[2]) F. Paschen und R. Götze, Seriengesetze der Linienspektren. Berlin, J. Springer, 1922.
[3]) W. M. Hicks, Phil. Mag., Juliheft 1926. S. 194.

gehend mit der Analyse des Kupferspektrums beschäftigt. Wir weisen hier nur auf das Erscheinen dieser Arbeit hin, ohne auf den Inhalt näher einzugehen.

Den Herren Mechanikermeister F. Schrader und seinem Gehilfen A. Mennecke von der Institutswerkstatt danke ich für die musterhafte Anfertigung der Vakuumbogenlampe.

Die Herren stud. phys. H. Fricke und W. Tonn haben mich bei der Ausführung der rechnerischen Vorarbeiten wesentlich unterstützt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Herrn Prof. Franck bin ich für das fördernde Interesse, Herrn Dr. Hund für nützliche Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Der Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft hat durch freundliche Bewilligung von Geldmitteln die Ausführung dieser Untersuchung ermöglicht.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, im August 1926.

[Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität[1]). Nr. 1.]

Zur Methode der Molekularstrahlen. I.

Von **Otto Stern** in Hamburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. September 1926.)

Durch geeignete Maßnahmen (schmaler Ofenspalt, Multiplikator) kann die Intensität der Strahlen und die Empfindlichkeit der Methode wesentlich gesteigert werden, so daß sie zur Bearbeitung einer Reihe von Problemen besonders geeignet sein sollte.

In den letzten Jahren sind im Hamburger Physikalisch-chemischen Institut eine Reihe von Untersuchungen an Molekularstrahlen[2]) ausgeführt worden, über die jetzt in mehreren kurzen Mitteilungen berichtet werden wird. Das allgemeine Ziel dieser Arbeiten soll in der vorliegenden ersten Mitteilung erläutert werden.

Dieses Ziel war die Ausarbeitung der Methode als solcher und insbesondere der Nachweis, daß die Molekularstrahlmethode so empfindlich gemacht werden kann, daß sie in vielen Fällen Effekte zu messen und Probleme anzugreifen erlaubt, die den bisher bekannten experimentellen Methoden unzugänglich sind.

Ich denke dabei in erster Linie an die optische Methode, mit der ja die Molekularstrahlmethode am nächsten verwandt ist. Denn betrachten wir etwa den Fall der Wirkung eines äußeren Feldes auf ein Molekül, so mißt die optische Methode die Zusatzenergie ψ des Moleküls im Felde, die Molekularstrahlmethode mißt die auf das Molekül wirkende Kraft grad ψ [z. B. mißt der Zeemaneffekt die Energie $(\mathfrak{m}\mathfrak{H})$ des Moleküls mit dem Moment $\mathfrak{m}$ im homogenen Magnetfeld $\mathfrak{H}$, die Ablenkung des Molekularstrahls die Kraft grad $(\mathfrak{m}\mathfrak{H})$[3]) auf das Molekül im inhomogenen Felde]. Der Hauptvorzug der Molekularstrahlmethode vor der optischen ist ja zweifellos der, daß sie direkt die Eigenschaften eines bestimmten Zustandes mißt, während die optische Methode nur Energiedifferenzen zweier verschiedener Zustände mißt. Doch scheint mir die größere Empfindlichkeit ein weiterer wesentlicher Vorzug zu sein[4]), der in den bisherigen Arbeiten noch nicht zur Geltung gekommen ist.

---

[1]) Abgekürzt U. z. M.

[2]) Atomstrahlen inbegriffen; Atome sind einatomige Moleküle.

[3]) Bei konstantem $\mathfrak{m}$.

[4]) Natürlich zeigt die Molekularstrahlmethode in anderen Punkten wieder wesentliche Nachteile gegenüber der optischen Methode (sie mißt nicht die innere Energie des Atoms, ist schlecht auf angeregte Atome anwendbar usw.).

Bedingungen für die Empfindlichkeit der Methode. Die Frage ist: Wovon hängt die Empfindlichkeit ab, und wie kann sie möglichst groß gemacht werden? Zur Beantwortung vergegenwärtigen wir uns kurz das Prinzip der Methode.

Aus einem mit Gas oder Dampf gefüllten Gefäß (Ofen) strömen die Moleküle durch eine feine Öffnung (Ofenloch) ins Vakuum aus. Dort breiten sie sich geradlinig aus. Das Ofenloch strahlt also wie eine Lichtquelle. Durch eine Blende wird ein feiner Strahl von Molekülen herausgeblendet, dessen Querschnitt nach den Gesetzen der geometrischen Optik durch die Dimensionen von Ofenloch und Blende (Abbildespalt) bestimmt

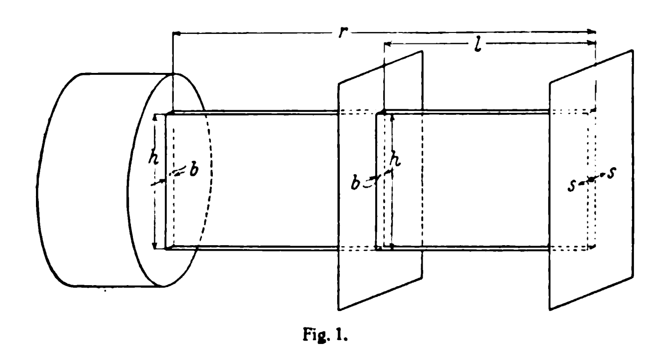


Fig. 1.

ist. Der Strahl trifft schließlich auf eine Auffangfläche, auf der die Moleküle kondensiert werden und ein Bild vom Querschnitt des Strahles erzeugen. Wirkt nun (s. Fig. 1) auf der Strecke l zwischen Blende und Auffangplatte auf die Moleküle (Masse m, Geschwindigkeit v) die konstante Kraft K senkrecht zur Strahlrichtung, so erleiden die Moleküle eine Ablenkung und das Bild auf der Platte verschiebt sich um den Betrag

$$s = \frac{1}{2}\, g t^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{K l^2}{m v^2}. \tag{1}$$

Nehmen wir wieder den Fall der magnetischen Ablenkung als Beispiel, so ist $K = \left(\mathfrak{m} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right) \frac{\partial \mathfrak{H}}{d s}$, Inhomogenität in Richtung s (s. Fig. 1).

Um die größtmögliche Empfindlichkeit zu erreichen. müssen wir

1. den Strahl möglichst schmal machen, denn je schmaler er ist, eine um so kleinere Ablenkung s können wir messen. Sodann müssen wir s so groß wie möglich machen, d. h.

2. den Weg l im Felde möglichst groß machen, denn $s \sim l^2$;

3. die Kraft K möglichst groß machen, denn $s \sim K$.

Die letzte Bedingung kommt auf die Forderung hinaus, dem Strahle einen möglichst kleinen Querschnitt zu geben. Denn starke Inhomogenitäten lassen sich nur in kleinen Räumen erzeugen. Z. B. ist im magnetischen Falle $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}$ an der Schneide eines Polschuhes umgekehrt proportional dem Abstand a von der Schneide. Man kann also K sehr groß machen, wenn man sehr nahe an die Schneide herangeht, d. h. a sehr klein macht. Diese starke Inhomogenität herrscht aber nur in einem Raume, dessen Querschnitt von der Größenordnung a^2 ist. Analoges gilt für die Inhomogenität am Spalte eines Polschuhes, für den elektrischen Fall sowie für Inhomogenitäten höherer Ordnung [s. weiter unten][1]).

Diese Bedingungen, dem Strahle möglichst kleinen Querschnitt und große Länge zu geben, wirken, ganz analog wie bei den optischen Strahlen, sämtlich dahin, die Intensität des Strahles zu schwächen. Nun war aber die Intensität schon bei den bisherigen Versuchen ein sehr wunder Punkt. Mußte doch z. B. bei den Versuchen über die magnetische Ablenkung der Silberatome[2]) die Auffangplatte stundenlang bestrahlt werden und der Niederschlag dann noch entwickelt werden. Es kommt also alles darauf an, ob es möglich ist, die Intensität genügend zu steigern. Daß diese Möglichkeit bestehen muß, darauf weisen schon die Versuche über die Geschwindigkeitsmessung der Silberatome[3]) hin, bei denen durch eine Belichtung von einigen Sekunden ohne Entwicklung sichtbare Striche erzeugt wurden.

Die Intensität. Bei der Geschwindigkeitsmessung diente ein versilberter Platindraht als Strahlenquelle und wurde durch einen ihm parallelen Spalt abgebildet. Der Nachteil dieser Anordnung besteht darin, daß man, um ein schmales Strahlenbündel zu erhalten, den Platindraht genügend dünn wählen muß, so daß die gesamte verdampfte Silbermenge nur klein ist. Ersetzen wir aber den Platindraht durch die als schmalen Spalt ausgebildete Ofenöffnung, so sollte man mit dieser Anordnung sehr hohe Intensitäten erzielen können. Und zwar wird die Intensität überhaupt unabhängig davon sein, wie schmal man

---

[1]) Es ist übrigens leichter, hohe Inhomogenitäten als hohe Feldstärken herzustellen, ein Umstand, der ebenfalls einen Vorteil für die Molekularstrahlmethode gegenüber der optischen Methode bedingt.

[2]) ZS. f. Phys. **7**, 249, 1921; **8**, 110, 1921; **9**, 349, 1922; **9**, 353, 1922.

[3]) Ebenda **2**, 49, 1920.

die Spalte und damit den auf der Platte erzeugten Strich macht. Um dies einzusehen und gleichzeitig den Absolutbetrag der so erreichbaren Intensitäten abzuschätzen, genügen einige ganz elementare Überlegungen.

Ist q die pro Sekunde zum Ofenspalt herausströmende Menge der Substanz und würde sich diese Menge gleichmäßig auf eine Halbkugel (mit dem Ofenspalt als Zentrum) vom Radius r verteilen, so wäre die Intensität J, d. h. die pro Sekunde auf dem Quadratzentimeter niedergeschlagene Menge, für jeden Punkt der Halbkugel $\frac{q}{2\pi r^2}$. Infolge des für die molekulare Strömung geltenden Kosinusgesetzes wird die Intensität an der dem Ofenspalt gegenüberliegenden Stelle der Halbkugel größer, nämlich $J = \frac{q}{\pi r^2}$. Ist der Abbildespalt ebenso breit wie der Ofenspalt, so ist dies zugleich (für den „Kernschatten") die Intensität in dem auf einer im Abstand r befindlichen Auffangplatte entstehenden Strich (s. auch Fig. 1). Nun ist q proportional der Fläche f des Ofenspaltes und dem Drucke p im Innern des Ofens, $q \sim p \, . \, f$. Man wird also p möglichst groß machen. Die obere Grenze für p gibt die Bedingung der molekularen Strömung, daß die dem Drucke p entsprechende freie Weglänge der Moleküle von der Größenordnung der Breite des Ofenspaltes sein muß. Verkleinere ich nun z. B. die Breite des Ofenspaltes (und des Abbildespaltes) auf die Hälfte, so mache ich zwar auch seine Fläche f halb so groß, dafür kann ich aber auch p doppelt so groß nehmen, d. h. das Produkt $p \, . \, f \sim q$ und damit die Intensität $J = \frac{q}{\pi r^2}$ bleibt ungeändert. Man kann also bei dieser Anordnung den Strahl beliebig schmal machen, ohne seine Intensität zu verringern[1]). Auch im optischen Falle werden ja die Intensitätsverhältnisse besonders günstig, wenn man die Lichtquelle selbst als ersten Spalt benutzt. Bei den Molekularstrahlen ist aber der durch diese Anordnung erreichte Vorteil viel größer, weil hier die maximal erreichbare „Flächenhelligkeit" des Ofenspaltes gerade umgekehrt proportional zu seiner Breite ist. Die von Gerlach und mir benutzte Anordnung ist wegen des großen kreisförmigen Ofenloches, von dem nur ein kleiner Teil abgebildet wird, sehr ungünstig; sie wurde damals aus technischen Gründen gewählt.

[1]) Dabei ist allerdings der Umstand vernachlässigt, daß bei sehr schmalen Spalten die freie Weglänge dadurch verkleinert wird, daß schon kleinere Winkelablenkungen als Zusammenstöße zu zählen sind (s. weiter unten, Problem 3). Infolge des sehr raschen Abfalles der Molekularkräfte mit der Entfernung ist aber der hierdurch begangene Fehler sehr klein.



Wir wollen noch die so erreichbaren Intensitäten abschätzen. Bei molekularer Strömung[1]) ist (p in Millimeter Hg):

$$q = \frac{5{,}83 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{MT}} \cdot p \cdot f \text{ Mol/sec} \quad \text{und} \quad J = \frac{q}{\pi r^2} \text{ Mol/cm}^2 \text{ sec.}$$

Nehmen wir z. B. den Ofenspalt $^1/_{10}$ mm breit, so ist nach einer bekannten Faustregel der Druck p, dem eine freie Weglänge von $^1/_{10}$ mm entspricht, etwa gleich $^1/_{10}$ mm Hg. Der Spalt sei 1 cm lang, dann ist $f = 10^{-2}$ cm^2. Für M und T setzen wir die Werte von Silber ($M = 108$, $T = 1300$) mit $r = 10$ cm. Mit diesen Zahlen wird $J = 4{,}95 \cdot 10^{-10}$ Mol/cm^2 sec. Nun enthält eine einfach molekulare Schicht etwa $\frac{1}{(3 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 6 \cdot 10^{23}}$ $= 18{,}3 \cdot 10^{-10}$ Mol pro Quadratzentimeter, wird also bei obiger Intensität der Bestrahlung in weniger als vier Sekunden erzeugt. Da eine Schicht von 2 bis 3 Atomen Dicke bereits sichtbar ist[2]), so sollte unter diesen Bedingungen nach etwa 10 Sekunden bereits ein ohne Entwicklung sichtbarer Strich entstehen. Diese Zeit bleibt die gleiche, wenn wir den Strich beliebig schmal machen. Die Intensität hängt nur von der Länge h des Ofenspaltes ab. Und zwar ist nach Obigem $pf = pbh = 10^{-3} h$, also

$$J = \frac{1{,}85 \cdot 10^{-5}}{\sqrt{MT}} \cdot \frac{h}{r^2} \sim \frac{h}{r^2} \text{ Mol/cm}^2 \text{ sec.} \tag{2}$$

Da man, ohne die Intensität zu ändern, den Strahl beliebig schmal machen kann, so sollten nach dieser Überlegung prinzipiell beliebig kleine Ablenkungen meßbar sein. Da man aber praktisch mit der Spaltbreite kaum unter einige μ heruntergehen kann, muß man sehen, die Ablenkung s möglichst groß zu machen.

Wie hängt nun s von den Dimensionen des Strahles ab? Zunächst ist $s \sim r^2$. Ferner wird, wie auf S. 753 bemerkt, die Inhomogenität und damit s um so größer, je kleiner der Querschnitt des Strahls, d. h. je kleiner h ist. In den einfachsten Fällen ist die Kraft und damit $s \sim \frac{1}{h}$. Zum Beispiel ist im Falle der magnetischen Ablenkung, falls die Inhomogenität durch die Furche eines Polschuhes von der Breite a erzeugt wird, die Größe der Inhomogenität $\sim 1/a$. Andererseits kann man die Höhe h des Strahles nicht größer als a machen, weil die Inhomogenität nur in der

---

[1]) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **28**, 999, 1909.
[2]) I. Estermann und O. Stern, ZS. f. phys. Chem. **106**, 399, 1923.

unmittelbaren Nähe der Furche einen merklichen Wert hat, d. h. $a \cong h$. Es ist also die Kraft $\sim \frac{1}{h}$ und $s \sim \frac{r^2}{h}$, d. h. die maximal erreichbare Ablenkung $s_m \sim \frac{1}{J_m}$, falls J_m die kleinste noch nachweisbare Intensität ist. Die gleiche Beziehung gilt, wie in einer der folgenden Arbeiten gezeigt werden soll, für den Fall der elektrischen Ablenkung von Dipolmolekülen (wegen der oberen Grenze für die erreichbare Feldstärke $\mathfrak{E}$). In komplizierteren Fällen sind die obigen Überlegungen ebenfalls ohne Schwierigkeiten durchzuführen (z. B. wird im Falle natürlicher Quadrupole $s_m \sim \frac{1}{J_m h}$, d. h. es ist vorteilhaft, die Anordnung möglichst klein zu machen).

Als zahlenmäßiges Beispiel betrachten wir wieder die magnetische Ablenkung. Verwendet man einen Polschuh mit einer Furche von der Breite h, der eine Schneide im Abstand h gegenübersteht, so ist nahe an der Furche die magnetische Inhomogenität $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s} = \frac{\varkappa}{h} \cong \frac{10^4}{h}$ Gauß/cm. Ist $l = \frac{r}{2}$ die Weglänge im Felde, so ist für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit die Ablenkung

$$s = \frac{\mathrm{M}}{4\,RT}\left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right) l^2 = \frac{\mathrm{M}\,\varkappa}{16\,RT} \cdot \frac{r^2}{h} = \frac{0{,}042}{T}\,\frac{r^2}{h}\,\mathrm{cm}, \tag{3}$$

falls für M der Wert des Bohrschen Magnetons gesetzt wird. Da die Temperatur T, bei der die zu untersuchende Substanz den passenden Dampfdruck hat, eine Materialkonstante ist, so hängt die Größe der Ablenkung s nur davon ab, wie groß man r^2/h machen kann, und das wieder davon, wie klein man die nachweisbare Intensität J_m machen kann. Muß z. B. J_m so groß sein, daß in 10 Sekunden eine einfachmolekulare Schicht entsteht, d. h. $J_m = 1{,}83 \,.\, 10^{-10}$ Mol/cm² sec (s. oben), so muß man nach Formel (2):

$$\frac{r^2}{h} = \frac{1{,}85 \,.\, 10^{-10}}{\sqrt{MT}} \cdot \frac{1}{J_m} = \frac{10^5}{\sqrt{MT}}$$

machen. Damit wird

$$s_m = \frac{0{,}42}{T} \cdot \frac{10^5}{\sqrt{MT}} = \frac{4{,}3 \,.\, 10^3}{M^{1/2}\,T^{3/2}}\,\mathrm{cm}.$$

Für Silber z. B. ($M = 108$, $T = 1300$) ist $M^{1/2}\,T^{3/2} = 4{,}8 \,.\, 10^5$, also $s = 8{,}73 \,.\, 10^{-3}$ cm. Genügt es zum Nachweis, daß in 100 Sekunden

eine einfachmolekulare Schicht entsteht, d. h. kann man J_m zehnmal so klein nehmen, so kann man r^2/h und damit s_m zehnmal so groß machen.

Um die Ablenkung s_m bequem nachweisen zu können, muß sie größer als die Breite b des Strahles bzw. der verwendeten Spalte sein. Da b praktisch kaum kleiner als einige μ gemacht werden kann, so ist damit bei gegebener Minimalintensität J_m eine Grenze für die Nachweisbarkeit kleiner Ablenkungen gegeben.

Multiplikator. Durch einen Kunstgriff ist es aber möglich, diese Grenze noch beträchtlich hinauszuschieben. Dieser Kunstgriff soll ebenfalls am Beispiel der magnetischen Ablenkung, bei der die Inhomogenität an der Furche eines Polschuhes erzeugt wird, klargelegt werden.

Wenn wir eine gewisse Minimalintensität J_m zugrunde legen, so möge in dem betreffenden Falle die aus J_m folgende maximale Ablenkung s_m sich zu klein ergeben, z. B. $^1/_{100}$ der kleinsten herstellbaren Spaltbreite sein. Wir machen jetzt die Furche so lang und so schmal, daß r^2/h und damit s_m hundertmal so groß wird. Dann wird die Intensität nur den hundertsten Teil der notwendigen Minimalintensität J_m betragen. Wir erhöhen nun die Intensität dadurch wieder auf den erforderlichen Betrag, daß wir 100 gleiche Furchen nebeneinander auf dem Polschuh anbringen, die alle auf denselben Punkt der Auffangfläche hinweisen, so daß ihre Aufspaltungsbilder aufeinanderfallen.

Führt man die Rechnung über die erreichbare Ablenkung s_m beim Multiplikator analog wie oben durch, so findet man die maximale Strahllänge r_m zu:

$$r_m = \frac{1{,}85 \,.\, 10^{-5}}{\sqrt{MT}} \cdot \frac{h}{r} \cdot \frac{1}{J_m}\,\mathrm{cm}$$

und

$$s_m = \frac{M\varkappa}{12\,R} \cdot \left(\frac{1{,}85 \,.\, 10^{-5}}{J_m}\right)^2 \cdot \frac{1}{MT^2} \cdot \left(\frac{h}{r}\right)^2 \frac{1}{a_m},$$

wobei a_m die kleinste praktisch erzielbare Furchenbreite ist ($a_m \geqq b$). Die zahlenmäßige Ausrechnung ergibt unter Berücksichtigung der praktisch herstellbaren Dimensionen (z. B. $\frac{h}{r} = \frac{1}{10}$, $a_m = 0{,}01$ mm), daß mindestens magnetische Momente von der Größenordnung 10^{-5} Bohrsche Magnetonen noch nachweisbar sein sollten. Das Multiplikatorprinzip ist natürlich genau so bei der elektrischen Ablenkung usw. anwendbar.

Das Resultat dieser theoretischen Untersuchung über die Molekularstrahlmethode ist also:

Die Empfindlichkeit der Methode hängt im wesentlichen von der noch nachweisbaren Minimalintensität J_m ab $\left(s_m \sim \frac{1}{J_m}\right.$; bei Multiplikator $\left. s_m \sim \frac{1}{J_m^2}\right)$.

Selbst bei ungünstigen Annahmen über J_m (in 10 Sekunden einfachmolekulare Schicht) ist aber bei geeigneter Anordnung (Ofenloch als schmaler Spalt, Multiplikator) die Empfindlichkeit viel größer als die der optischen Methode.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß für genauere Messungen von s dieses viel größer (mindestens zehnmal so groß) als die Spaltbreite b sein muß, und daß dann die Intensität im abgelenkten Strahle viel kleiner wird, als oben berechnet. Da aber bei dem oben zugrunde gelegten Werte von J_m bereits nach weniger als 1 Minute ein sichtbarer Strich entstehen würde, so würde selbst eine Verminderung der Intensität auf den hundertsten Teil erst eine Belichtungsdauer von 100 Minuten ergeben, falls alle auftreffenden Moleküle kondensiert werden.

Das Auffangen des Strahles. Wegen der fundamentalen Bedeutung, die nach obigem die noch nachweisbare Minimalintensität hat, sei noch kurz auf die Methoden des Nachweises eingegangen.

1. Kondensation der auftreffenden Moleküle auf einer Auffangfläche. Diese Methode wurde bisher bei fast allen Untersuchungen benutzt und wurde auch den oben durchgeführten Überlegungen zugrunde gelegt. Bei den Beispielen wurde J_m so bemessen, daß der unabgelenkte Strahl bereits nach etwa 1 Minute einen sichtbaren Strich ergibt. Durch Anwendung einer Entwicklungsmethode, wie sie Gerlach und ich beim Silber anwandten, läßt sich der Wert von J_m noch wesentlich herunterdrücken. Noch allgemeiner anwendbar und empfindlicher dürfte die von Langmuir zuerst angewandte Methode der Dampfentwicklung sein [1]), mit der er noch Schichten von $^1/_{1000}$ Moleküldicke sichtbar machen konnte. Hier steckt also noch eine große Reserve für die Molekularstrahlmethode, die einerseits eine noch viel größere Empfindlichkeit zu erreichen gestattet, andererseits in Fällen, wo eine Steigerung der Empfindlichkeit kein Interesse mehr hat, für eine Vereinfachung der Apparatur ausgenutzt werden kann. Der Hauptnachteil der Kondensationsmethode besteht darin, daß sie zurzeit noch keine quantitativen Intensitätsmessungen gestattet.

---

[1]) Proc. Nat. Acad. Soc. 3, 141, 1914; siehe auch Dushman, Hochvakuumtechnik, S. 267 und I. Estermann und O. Stern, l. c.

2. Die auftreffenden Moleküle verursachen eine chemische Reaktion auf der Auffangplatte. Diese Methode wurde bei einer im hiesigen Institut an Wasserstoffatomstrahlen ausgeführten Arbeit benutzt. Die Auffangfläche bestand aus Wolfram- oder Molybdänoxyd, das durch die auftreffenden Atome reduziert wurde[1]). Die Methode der chemischen Reaktion sollte ebenfalls sehr empfindlich gemacht werden können, falls es gelingt, die auftreffenden Atome katalytisch wirken zu lassen.

3. Nachweis durch Wärmewirkung der auftreffenden Atome. Während diese Wirkung im allgemeinen viel zu klein ist, um selbst durch ein empfindliches Thermoelement nachweisbar zu sein, sollte diese Methode für H-Atome brauchbar sein, da beim Zusammentreten zu molekularem H_2 eine starke Wärmeentwicklung stattfindet. Ein Thermoelement dürfte hier selbst für geringe Intensitäten noch ein brauchbarer Auffänger sein.

4. Für Gase kann man als Auffänger den Spalt eines im übrigen geschlossenen Gefäßes verwenden, auf den der Molekularstrahl auftrifft. Man mißt dann den Druck, der sich in dem Gefäß einstellt. Dieser Druck ist, sobald sich der stationäre Zustand eingestellt hat, dadurch bestimmt, daß ebensoviel Gas durch den Spalt ausströmt als durch den Molekularstrahl hereinkommt. Sind f_1 bzw. f_2 die Flächen der Spalte des Ofens bzw. des Auffanggefäßes und p_1 bzw. p_2 die Drucke im Ofen bzw. im Auffanggefäß, so ist die pro Sekunde einströmende Menge: konst $\cdot \frac{p_1 f_1}{\pi r^2} \cdot f_2$, die ausströmende: konst $p_2 f_2$. Gleichsetzen ergibt den Druck im Auffanggefäß $p_2 = p_1 \frac{f_1}{\pi r^2}$. Zahlenbeispiel: $p_1 = 1$ mm; $f_1 = 1 \,.\, 10^{-3}\,\mathrm{cm}^2$; $r = 10$ cm; $p_2 = 3{,}18 \,.\, 10^{-6}$ mm, also ein durchaus meßbarer Druck. Verwendet man statt eines Auffangespaltes n gleiche hintereinandergesetzte Spalte, so wird der Druck n-mal so groß. Diese Methode sollte auch für quantitative Intensitätsmessungen brauchbar sein[2]).

Probleme. Zum Schluß seien noch einige Probleme aufgezählt, zu deren Behandlung die Molekularstrahlmethode besonders geeignet sein dürfte.

1. Die Messung der magnetischen Momente der Moleküle.

a) Elektronenmomente von der Größenordnung eines Bohrschen Magnetons.

---

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **42**, 729, 1921; **44**, 538, 1922.

[2]) Inzwischen angewendet von Th. H. Johnson (Phys. Rev. **27**, 519, 1926), der jedoch mit Dampfstrahlen gearbeitet hat.

Die von Gerlach und mir angewandte Apparatur[1]) kann nach den obigen Darlegungen durch Ausbildung des Ofenloches zu einem schmalen Spalte wesentlich verbessert werden, worüber in einer der folgenden Arbeiten berichtet werden wird. Ferner wird zurzeit im hiesigen Institut versucht, die Messungen mit Molekularstrahlen von nahezu einheitlicher Geschwindigkeit auszuführen. Hierzu dient ein „Monochromator“, der aus zwei auf einer rasch rotierenden Achse sitzenden gleichen Zahnrädern besteht, so daß bei geeigneter Versetzung der beiden Zahnräder gegeneinander nur Moleküle eines bestimmten Geschwindigkeitsintervalls hindurchgelassen werden. Da die Intensitätsschwächung hierbei der Breite dieses Intervalls proportional ist, so folgt, daß auch der Grad der erzielbaren „Monochromatisierung“ von der Größe der erreichbaren Intensität abhängt.

b) Kernmomente von der Größenordnung $^1/_{2000}$ Bohrsches Magneton.

Ein Atomkern sollte, falls er rotierende Protonen (H-Kerne) enthält, ein Impulsmoment von der Größenordnung $h/2\pi$[2]) und ein magnetisches Moment von der Größenordnung $\frac{1}{2}\cdot\frac{e}{m_H c}\cdot\frac{h}{2\pi}$ haben, wobei m_H die Masse des Wasserstoffkerns ist. Dieses magnetische Moment, das also $^1/_{1845}$ des Bohrschen Magnetons ist (d. h. 3 CGS pro Mol), bezeichnen wir als Kernmagneton. Von dieser Größenordnung wird auch das von der Wärmerotation der H-Kerne in Wasserstoff enthaltenden Molekülen herrührende magnetische Moment sein. Schließlich sollte auch das Proton selbst, falls es ein eigenes magnetisches Moment besitzt, wie man es neuerdings für das Elektron annimmt, ein Kernmagneton haben. Momente von dieser Kleinheit würden sowohl durch die optische Methode — der Zeemaneffekt würde bei 20000 Gauß etwa $^1/_{10000}$ Å im Sichtbaren betragen — als auch durch Messung der Suszeptibilität — die proportional dem Quadrat des Momentes ist — nur sehr schwer nachweisbar sein, müßten dagegen der Molekularstrahlmethode, wie oben gezeigt, durchaus zugänglich sein. Daß dies wirklich der Fall ist, wird in den beiden folgenden Arbeiten gezeigt.

c) Bei der außerordentlichen Empfindlichkeit der Molekularstrahlmethode scheint es nicht aussichtslos, auf diesem Wege auch nach induzierten Momenten oder Momenten höherer Ordnung zu suchen[3]).

---

[1]) l. c. Mehrere apparative Verbesserungen s. W. Gerlach, Ann. d. Phys. **76**, 163, 1925.

[2]) W. Lenz, Münch. Akad. 1918, S. 355; O. Stern und M. Volmer, Ann. d. Phys. **59**, 1919.

[3]) Das diamagnetische Moment eines Atoms ist bei 20000 Gauß von der Größenordnung 0,1 — 1 CGS pro Mol.

2. Die Messung der elektrischen Momente der Moleküle.

a) Natürliche Dipolmomente.

Strahlen von Dipolmolekülen (HCl, KJ usw.) werden im inhomogenen elektrischen Felde abgelenkt [1]). Allerdings besteht ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem magnetischen Falle darin, daß infolge der Wärmerotation im allgemeinen solche zwei Lagen des Moleküls, bei denen das Dipolmoment die gleiche Richtung, aber entgegengesetztes Vorzeichen hat, gleich lange bestehen, so daß im ganzen nur ein Quadrupolmoment übrigbleibt [2]). Durch ein elektrisches Feld wird aber die Rotationsbewegung deformiert, so daß ein der Feldstärke proportionales Dipolmoment entsteht und der Strahl im inhomogenen Felde abgelenkt wird. Bei Molekülen mit großem Trägheitsmoment und bei hoher Temperatur (z. B. KJ) gibt die Messung direkt das natürliche Dipolmoment, bei kleinem Trägheitsmoment und bei tiefer Temperatur (z. B. HCl) ist noch die Kenntnis des Trägheitsmoments (z. B. aus dem Bandenspektrum) erforderlich. Im ersten Falle ist die Messung im hiesigen Institut bereits durchgeführt worden, der zweite Fall verspricht besonders interessante Resultate, weil hier die Aufspaltung der Strahlen für die einzelnen Quantenzustände möglich sein sollte. Der Hauptvorteil der Molekularstrahlmethode besteht auch hier wieder in ihrer Empfindlichkeit, da der entsprechende Starkeffekt wegen seiner Kleinheit schwer meßbar sein dürfte.

b) Momente höherer Ordnung (spezifische Quadrupolmomente).

Man hat bisher stets nur das Verhalten von Molekülen in homogenen Feldern untersucht (Zeemaneffekt, Starkeffekt), wobei Quadrupolmomente keinen Effekt geben. Das hat zwei Gründe. Erstens sind die Effekte im inhomogenen Felde sehr klein, zweitens sind starke Inhomogenitäten nur in sehr kleinem Bereich herstellbar. Beide Punkte bedingen große Schwierigkeiten für die Anwendung der optischen Methode, während die Molekularstrahlmethode diesem Problem viel besser angepaßt erscheint [3]).

3. Die Ausmessung des Kraftfeldes der Moleküle.

Die in der kinetischen Gastheorie meist benutzte Idealisierung der Moleküle als elastische Kugeln versagt, sobald es sich um sehr kleine Ablenkungen beim Zusammenstoß zweier Moleküle handelt. Denn solch

---

[1]) A. Kallmann und F. Reiche, ZS. f. Phys. **6**, 352, 1921.

[2]) Namentlich bei mehratomigen Molekülen wird wohl auch der Fall vorkommen, daß trotz der Wärmerotation ein Dipolmoment übrigbleibt.

[3]) Vgl. auch O. Stern, Phys. ZS. **23**, 476, 1922.

kleine Ablenkungen finden auch statt, falls zwei Moleküle in einer gegen ihren Durchmesser großen Entfernung aneinander vorbeifliegen. Die Winkelablenkung dabei ist näherungsweise proportional der potentiellen Energie der Wechselwirkung der beiden Moleküle im Perihel. Da nun die Molekularstrahlmethode sehr kleine Winkelablenkungen ($< 10^4$) zu messen gestattet, so kann man durch Streuung eines Molekularstrahls durch ein verdünntes Gas diese potentielle Energie als Funktion der Entfernung messen, d. h. man kann das Kraftfeld des Moleküls direkt ausmessen. Versuche im hiesigen Institut haben die prinzipielle Brauchbarkeit dieser Methode ergeben.

4. Probleme prinzipieller Natur.

Schon die oben besprochenen Messungen würden gleichzeitig für die Beantwortung mancher prinzipieller, von der Theorie aufgeworfener Fragen geeignet sein, z. B. der Frage nach der Energie und dem Impuls des untersten Rotationsquantenzustandes, der Frage nach der Natur der Molekularkräfte usw. In den folgenden Arbeiten wird hierauf noch näher eingegangen werden. Hier sollen nur noch zwei Probleme prinzipieller Natur erwähnt werden, bei denen erst die Eigenart der Molekularstrahlmethode, besonders ihre große Empfindlichkeit, die Möglichkeit einer experimentellen Bearbeitung zu geben scheint.

a) Der Einsteinsche Strahlungsrückstoß.

Nach Einstein soll ein Atom bei der Emission eines Lichtquants $h\nu$ einen Rückstoß erfahren derart, daß die Impulsänderung $m . \Delta v$ des Atoms gleich $h\nu/c$ ist (Entsprechendes gilt natürlich für die Absorption). Die Geschwindigkeitsänderung $\Delta v = \frac{h\nu}{mc}$ des Atoms beträgt für sichtbares Licht nur einige cm/sec (z. B. für Na und D-Linie 2,93 cm/sec). Das Verhältnis zu der 10^4 bis 10^5 m/sec betragenden Temperaturgeschwindigkeit ist also höchstens 10^{-4}. Da aber Winkelablenkungen von 10^{-4} bei einem Molekularstrahl von z. B. $^1/_{100}$ mm Breite und 10 cm Länge noch meßbar sind, liegt die Möglichkeit vor, bei seitlicher Beleuchtung eines solchen Strahles den Einsteinschen Rückstoß nachzuweisen.

b) Die De Broglie-Wellen.

Eine Frage von größter prinzipieller Bedeutung ist die nach der realen Existenz der De Broglie-Wellen, d. h. die Frage, ob an Molekularstrahlen, analog wie bei den Lichtstrahlen, Beugungs- bzw. Interferenzerscheinungen zu beobachten sind. Leider erreichen die nach De Broglie

errechneten Wellenlängen $\left(\lambda = \frac{h}{m\,v}\right)$ selbst unter den günstigsten Bedingungen (kleine Masse, tiefe Temperatur) kaum 1 Å. Trotzdem erscheint die Möglichkeit für das Experiment, derartige Erscheinungen an Molekularstrahlen nachzuweisen, nicht ausgeschlossen. Diesbezügliche hier ausgeführte Versuche haben bisher noch kein Resultat ergeben.

Solcherart lassen sich noch zahlreiche mit Molekularstrahlen angreifbare Probleme angeben, wie etwa .die Messung der Lebensdauer angeregter Zustände, oder die Untersuchung der optischen Eigenschaften eines einzelnen von magnetisch oder elektrisch aufgespaltenen Strahlen, und noch viele andere.

Schluß. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es, darauf hinzuweisen, daß die Molekularstrahlmethode bei geeigneter Durchbildung den bisher benutzten experimentellen Methoden, speziell der optischen, in manchen Punkten überlegen ist und zur Behandlung vieler Probleme besonders geeignet sein sollte. Den Beweis hierfür muß die wirkliche experimentelle Durcharbeitung der Methode nach den hier angedeuteten Gesichtspunkten erbringen. Einen ersten vorläufigen Versuch in dieser Richtung stellen die folgenden Arbeiten dar.

[Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie an der Hamburgischen Universität[1]). Nr. 2.]

Zur Methode der Molekularstrahlen. II.

Von **F. Knauer** und **O. Stern** in Hamburg.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. September 1926.)

Es werden Apparate zur Erzeugung sehr feiner Molekularstrahlen mit hoher Intensität beschrieben und die dabei einzuhaltenden Bedingungen näher untersucht.

In der vorhergehenden Arbeit[2]) wurde darauf hingewiesen, daß es bei geeigneten Versuchsbedingungen möglich sein müßte, sehr schmale Molekularstrahlen mit hoher Intensität zu erzeugen. In dieser Arbeit werden Versuchsanordnungen zur Erzeugung solcher Molekularstrahlen beschrieben und die Bedingungen untersucht, die bei der experimentellen Realisierung dieser Strahlen eine Rolle spielen.

Die wesentlichsten Bestandteile unseres Molekularstrahlenapparates sind der Ofen und die Ofenöffnung, die Abbildeöffnung und der Auffangschirm. Aus der Ofenöffnung treten die Moleküle in einem weiten Büschel in das Vakuum ein, wo sie, falls keine Zusammenstöße stattfinden, geradlinige Bahnen beschreiben (abgesehen vom Einfluß der Schwerkraft, der bei unseren Versuchen zwar nicht störte, aber bei geeigneter Anordnung schon meßbar sein müßte). Die Abbildeöffnung blendet aus dem weiten Büschel ein enges, fast paralleles Bündel heraus. Auf der Auffangfläche werden die Moleküle des Strahls kondensiert und nach genügend langer Einwirkung entsteht ein sichtbarer Niederschlag.

Bei einwandfreier Strahlbildung breiten sich die Molekularstrahlen ebenso aus wie die Lichtstrahlen beim Schattenwurf. Der spezifischen Helligkeit der Lichtquelle entspricht die Anzahl der Moleküle, die in einer Sekunde durch 1 cm² der Ofenöffnung austreten. Für die Intensität an jedem Punkte der Auffangfläche ist der räumliche Winkel maßgebend, unter dem die Ofenöffnung von dem fraglichen Punkte aus erscheint bzw. der von der Blende freigelassen wird. In großer Entfernung nimmt die Intensität mit $1/r^2$ ab. Die Form des Niederschlages findet man durch geometrische Projektion der Abbildeöffnung vom Ofenloch aus auf die Auffangfläche. Nur ein geringer Teil der ganzen

[1]) Abgekürzt U. z. M.

[2]) U. z. M. Nr. 1, ZS. f. Phys. **39**, 751, 1926.



Ofenstrahlung wird vom Abbildespalt hindurchgelassen. Die nicht durchgelassene Strahlung wirkt wie bei optischen Apparaten als störende Streustrahlung. Sie wird an gekühlten Flächen kondensiert.

Zu den Fragen der Intensität und Empfindlichkeit wurde in der ersten Arbeit dargelegt, daß man zweckmäßiger an Stelle von runden Öffnungen Spalte anzuwenden hat, und daß die Spalte zur Erzielung großer Empfindlichkeit möglichst schmal gemacht werden müssen. Der Niederschlag bekommt dann die Form eines Striches. Die Intensität der Strahlung wird durch enge Spalte nicht vermindert, weil man in demselben Verhältnis, wie man die Spalte enger macht, den Dampfdruck größer nehmen kann; d. h. die Verkleinerung der Ofenspaltfläche wird durch Vergrößerung der „spezifischen Helligkeit" ausgeglichen.

Beschreibung der Apparate. Um zu zeigen, wie der Ofen, die Heizung usw. ausgeführt waren und wie die Spalte parallel gerichtet wurden, wollen wir zwei von unseren Apparaten, mit denen wir gute Molekularstrahlen bekommen haben, an Hand von Zeichnungen näher beschreiben.

Die Konstruktion eines Apparates im einzelnen hängt im wesentlichen davon ab, welches Verfahren zum Justieren der Spalte angewendet werden soll. Das Justieren ist eine der größten Schwierigkeiten bei der Molekularstrahlmethode. Vor allen Dingen hat sich gezeigt, daß eine dauernd zuverlässige Justierung nur möglich ist, wenn die beiden Spalte durch Metallstangen solide miteinander verbunden sind. Da die Spalte beim Versuch verschiedene Temperaturen haben, kamen wir dazu, die Verbindung aus schlecht wärmeleitendem Material, Konstantan, herzustellen.

Apparat 1. Frühere Versuche hatten gezeigt, daß eine genügend genaue Justierung enger Spalte mit optischen Mitteln nicht möglich ist. Darum wollten wir hier eine mechanische Methode ausprobieren und dabei von dem Umstande Gebrauch machen, daß man sehr genau ebene Flächen in ziemlicher Größe, optisch plane Glasplatten, herstellen kann. Relativ zu einer solchen Platte sollte die Justierung vorgenommen werden.

Der Apparat war so ausgeführt, daß er in der durch die beiden Spalte bestimmten Ebene auseinandergenommen werden konnte (Fig. 1). Die Spaltbacken der einen Apparathälfte waren je an größeren Metallstücken O_1 und A_1 angeschraubt, die ihrerseits durch zwei Konstantanstangen k (je 5 : 1 mm Querschnitt) miteinander verbunden waren. Diese Apparathälfte wurde auf eine optisch ebene Glasplatte G gelegt und die Spaltbacken in einer solchen Stellung festgeschraubt, daß jede mit der

ganzen Länge ihrer scharfen Kante die Glasplatte berührte. Mit einer Lupe konnte man leicht Abweichungen von $^1/_{100}$ mm erkennen. Die zweite Spaltbacke (Fig. 2) des Abbildespaltes war an einem Metallstück A_2, von der gleichen Form wie A_1 (bis auf die Flächen zum Anlöten der Konstantanstangen) befestigt. Das Stück A_2 wurde auf A_1 aufgelegt und durch einen Konusring fest mit A_1 verbunden. Die Spaltbacke $A\,S_2$

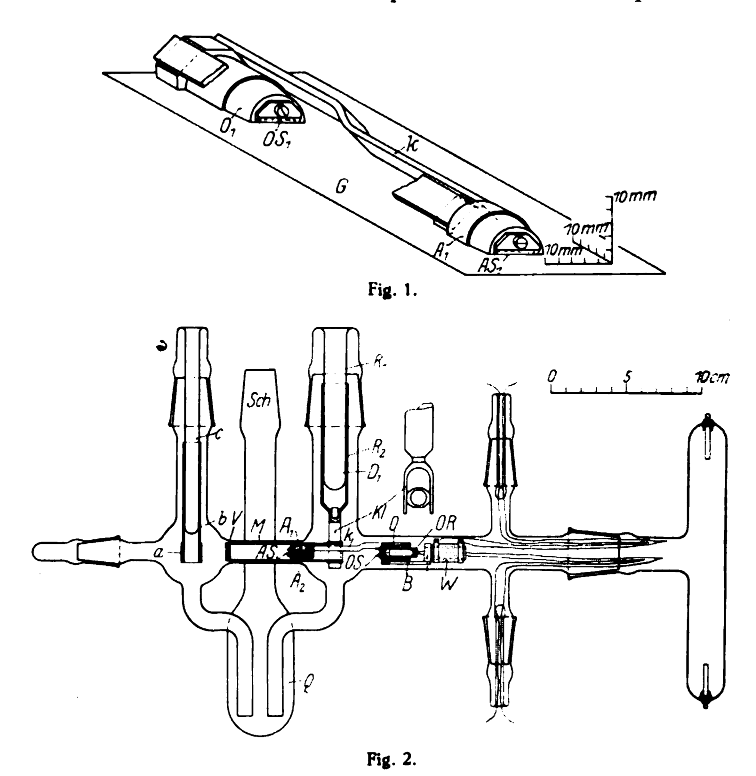


Fig. 1.

Fig. 2.

wurde relativ zu $A\,S_1$ justiert, indem sie bis auf einen der Spaltbreite entsprechenden Abstand, der durch ein eingelegtes Platinblech gewährleistet wurde, herangeschoben und festgeschraubt wurde. Nach dem Herausziehen des Platinbleches wurde die Parallelität und Breite des Spaltes mit einem Mikroskop kontrolliert. In derselben Weise wurde der Ofenspalt durch ein O_1 gleiches Stück O_2, auf dem die zweite Spaltbacke befestigt war, vervollständigt.

Der Hohlraum zwischen O_1 und O_2 wurde nach hinten durch das Röhrchen R, das mit einigen Zehntel Gramm der zu verdampfenden Substanz beschickt wurde, abgeschlossen, so daß die Dampfmoleküle nur durch

den Ofenspalt entweichen konnten. Am Boden des Röhrchens *O R* waren als Thermoelement ein Kupfer- und ein Konstantandraht angelötet.

Die zum Heizen des Ofens erforderliche Wärme wurde in einem elektrischen Heizkörper *W* erzeugt und durch Wärmeleitung über die Brücke *B* (2×6 mm Querschnitt) und über den Konusring, der die beiden Ofenhälften zusammenhielt, dem vorderen Teile des Ofens zugeführt. Dadurch bekommt der Ofenspalt die höchste Temperatur des ganzen Ofens und wächst nicht zu.

Den Widerstand des Heizkörpers bildete eine dünne Platinschicht, die in bekannter Weise nach Kundt auf einem Felsenglasröhrchen[1]) von 13 mm Durchmesser und 20 mm Länge eingebrannt war. Durch mehrmaliges Platinieren und verschieden starkes Brennen konnten wir der Schicht einen passenden Widerstand von einigen Ohm geben. Die Enden des Röhrchens, auf denen die Schellen für die Stromzuführung auflagen, wurden mit einem dickeren Überzug versehen. Die Temperatur des Ofens ließ sich innerhalb gewisser Grenzen durch Regelung der Heizleistung beliebig einstellen, da durch die Konstantanstangen gleichzeitig Wärme abgeführt wurde. Wir arbeiteten z. B. bei Wasser mit Temperaturen von 0 bis — 30°, bei Quecksilber von 80 bis 140°. Wegen des Fehlens jeglichen Isoliermaterials beeinträchtigte der Heizkörper das Vakuum nur sehr wenig. Die Zuführung der Drähte für die Heizung und das Thermoelement ist aus Fig. 2 ersichtlich.

Die bisher beschriebenen Teile waren, so weit nichts anderes bemerkt ist, aus Phosphorbronze hergestellt, weil sie gegen Quecksilber unempfindlich sein sollten. Bei den folgenden Teilen kam es nicht so darauf an, für sie wurde deshalb das leichter zu bearbeitende Messing verwendet.

Der Raum der Auffangfläche (Fig. 2) wird gegen den Ofenraum durch das Rohr *M* abgedichtet. Es paßt genau auf den Träger des Abbildespaltes und liegt auch an der Glaswand auf einer langen Strecke eng an. Es ist mit dem flüssige Luft enthaltenden Dewargefäß D_1 durch das Rohr R_2 und die Klammer *Kl* wärmeleitend verbunden, die federnd eine ovale Verdickung umspannt, und nimmt nahezu die Temperatur der flüssigen Luft an. Alle Moleküle der Streustrahlung, die in den schmalen Raum zwischen *M* und der Glaswand eindringen, werden sehr bald an dem gekühlten Rohr *M* kondensiert.

---

[1]) Von Schott u. Gen., Jena.



Die Ausführung des Dewargefäßes bedarf einer näheren Beschreibung. R_1 war ein Rohr aus Felsenglas, in das die flüssige Luft eingefüllt wurde. Die Außenseite des Rohres wurde platiniert und galvanisch einige Zehntel Millimeter stark verkupfert. Die Kupferschicht wurde rund abgedreht und auf sie das Messingrohr R_2 aufgepaßt, welches unten die erwähnte elastische Klammer *Kl* trug. Bei den ersten Ausführungen wurde einfach ein Metallrohr auf ein Glasrohr möglichst fest aufgepaßt. Dabei zeigte sich aber, daß der Wärmeübergang schlecht war. Die Ursache dafür war nicht die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Glases, denn die wärmeübertragende Glasschicht hatte eine so geringe Dicke und einen so großen Querschnitt, daß die Temperaturdifferenz zwischen Innen- und Außenfläche des Glasrohres nur wenige Grad betragen konnte. Die Ursache war vielmehr der große Übergangswiderstand zwischen Glas und Metall, weil innige Berührung nur in wenigen Punkten besteht. Die galvanisch aufgebrachte Schicht dagegen schließt sich allen Unebenheiten des Glases an. Diese Konstruktion erwies sich nach von Herrn Leu ausgeführten Temperaturbestimmungen als die zuverlässigste Art der Kälteübertragung auf die Metallteile des Apparates. Die sich von selbst ergebende große gekühlte Fläche bewirkt eine ausreichende Beseitigung der Streustrahlung im Ofenraum.

Die Ausführung der Auffangfläche geht ebenfalls aus Fig. 2 hervor. *a*, die eigentliche Auffangfläche aus Silber, ist an dem Messingrohr *b* angelötet, welches auf dem unten zugeschmolzenen Glasrohr *c* fest aufsitzt. *a* wurde analog wie das Rohr R_2 gekühlt. Das Glasrohr brauchte hier nicht verkupfert zu werden, weil nur sehr geringe Wärmemengen übertragen werden. Die Silberfläche wurde sorgfältig poliert und dreimal in absolutem Alkohol ausgekocht. Der Alkohol wurde mit destilliertem Wasser verdrängt und das destillierte Wasser mit einem nicht fasernden Leinenläppchen abgetrocknet. Die Wand des Glasapparates war schräg vor der Auffangfläche gleichmäßig aufgeblasen, so daß man das Entstehen der Striche mit einem schwach vergrößernden Mikroskop verfolgen konnte. Während des Evakuierens mußte die Auffangfläche durch einen in das Glasrohr *c* eingeführten elektrischen Heizkörper auf mindestens 100^0 erwärmt werden, um Einwirkungen der von den Pumpen kommenden Quecksilberdämpfe zu verhindern.

Während bei den Versuchen von Gerlach und Stern[1]) Ofenraum und Auffangraum je durch eine besondere Pumpe evakuiert wurden,

[1]) ZS. f. Phys. **9**, 349, 1922; Ann. d. Phys. **74**, 673, 1924.

haben wir die beiden Räume in der aus der Fig. 2 ersichtlichen Weise durch Glasleitungen miteinander verbunden, und durch den zur Pumpe führenden Schliff *Sch* gemeinsam ausgepumpt. Das Gefäß *Q* wurde in ein Dewargefäß mit flüssiger Luft getaucht, um 1. die Quecksilberdämpfe der Pumpe abzufangen und 2. der Streustrahlung den Weg von dem Ofenraum in den Abbilderaum zu sperren.

Mit diesem Apparat wurden die unten beschriebenen Versuche an Quecksilber ausgeführt. Es zeigten sich aber bei den Versuchen mehrere Mängel an dem Apparat. Man konnte die beiden Backen eines Spaltes nicht genügend genau in eine Ebene bringen. Die Spalte ließen sich schlecht enger als $^2/_{100}$ mm einstellen. Die Justierung des Apparates mußte bei Zimmertemperatur erfolgen, während bei dem Versuch der Abbildespalt fast bis zur Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt, der Ofenspalt aber auf über 100° erwärmt wurde. Dabei schien eine gegenseitige Lagenänderung nicht unmöglich zu sein.

Apparat 2. Um diese Fehler zu vermeiden, wurde ein Apparat gebaut, der mit Hilfe der Molekularstrahlen selbst justiert werden konnte. Die Anordnung geht aus Fig. 3 hervor. Ofen und Abbildespalt befanden

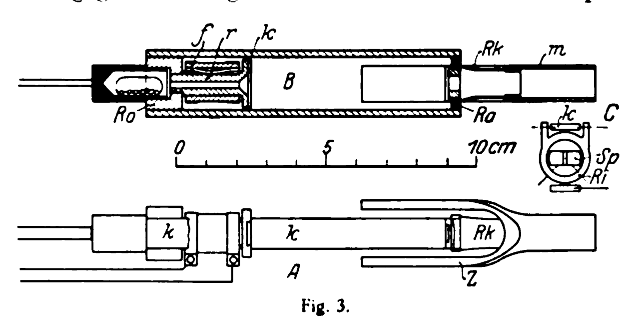


Fig. 3.

sich je an einem massiven Metallteil und die Spaltbacken waren in Schwalbenschwanzführungen verschiebbar. Die Spalte ließen sich bis auf 5 μ Breite einstellen. Die feste Verbindung zwischen Ofen und Abbildespalt wurde wieder durch zwei diesmal etwas stärkere Konstantanstangen (2×10 mm Querschnitt) hergestellt, die an zwei ringförmigen Stücken *Ro* und *Ra* angelötet waren. In den Ring *Ro* war das Röhrchen *r* eingeschraubt, welches vorn den Ofenspalt trug. Über *r* wurde der Heizwiderstand geschoben. Eine Metallfeder *f* sorgte für Anliegen und Wärmekontakt. Heizwiderstand und Verdampfungsraum nebst Thermoelement waren im übrigen genau so ausgeführt wie bei dem ersten Apparat. Der Abbildespalt war mittels einer zylindrischen Führung in den Ring *Ra*

stramm eingepaßt und konnte mit der in Fig. 3 c dargestellten Vorrichtung um kleine Winkel verdreht und festgestellt werden. Die strichpunktierten Linien deuten Schrauben an. Mit den beiden in den Ring *Ri* eingesetzten Schrauben wurde *Ri* an dem Träger des Abbildespaltes festgeschraubt. Die beiden Schrauben in den Fortsätzen gestatteten, da sie auf den Konstantanschienen auflagen, das Verdrehen und Feststellen des Abbildespaltes. An den Ring *Ra* war das Konstantanrohr *Rk* angelötet, auf welches das Messingrohr *M* mit der Zange *Z* aufgeschoben wurde. *M* schloß in derselben Weise wie bei dem anderen Apparat den Ofenraum für die Streustrahlung von dem Abbilderaum ab. *Z* wurde in die elastische Klammer am Dewargefäß geschoben und vermittelte die Kältezufuhr. Die Glasapparatur und alles übrige war wie bei dem ersten Apparat ausgeführt, nur die Auffangvorrichtung war geändert. Als Auffangfläche diente ein chemisch versilbertes Glasscheibchen von 2 cm Durchmesser, welches von einer Metallklammer gehalten wurde (Fig. 4). Die Klammer hängt mit zwei beweglichen Kupferbändern an einem in der üblichen Weise gekühlten Messingrohr. Der unten am Metallhalter angebrachte Stift befand sich zwischen den beiden Zinken einer Gabel, die von außen mit Hilfe eines Schliffes bewegt werden konnte. So konnte man die Auffangplatte seitlich verschieben und mehrere Striche aufnehmen. Die Kühlung der Glasscheibe schien nicht immer ausreichend zu sein.

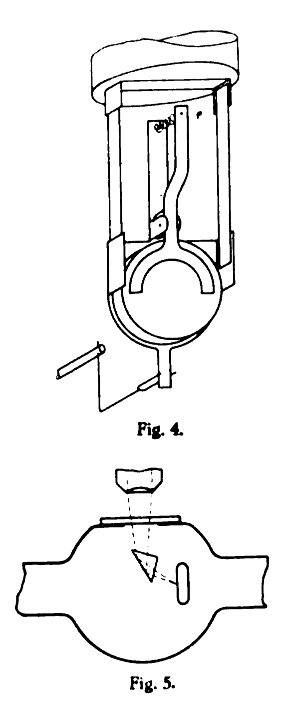


Fig. 4.

Fig. 5.

Als Material für die Auffangfläche haben wir stets Silber benutzt, entweder massiv oder in Form eines chemisch oder durch Kathodenzerstäubung erzeugten Niederschlages auf Glas. Wir hatten nämlich durch einen Vorversuch, bei dem die Auffangfläche aus Streifen von Silber, Kupfer, Messing, Zink und Platin zusammengesetzt war, gefunden, daß die Striche am besten auf Silber sichtbar sind und sich auch am besten verstärken lassen.

Um die Ausbildung der Niederschläge während des Entstehens verfolgen zu können, haben wir die in Fig. 5 skizzierte optische Einrichtung benutzt. Der Glasapparat besitzt eine Öffnung, welche durch eine mit steifem Hahnfett aufgekittete Spiegelscheibe verschlossen ist. Außen vor

der Öffnung steht ein Mikroskop. Durch ein innen angebrachtes total reflektierendes Prisma wird der Strahlengang umgelenkt, so daß man die Platte beobachten kann.

Die Spalte wurde zunächst nur roh justiert, indem man durch den breitgestellten Abbildespalt nach dem engen Ofenspalt blickte und die Spalte nach Augenmaß parallel richtete. Dann wurde auch der Abbildespalt eng gestellt und die Mitte des Ofenspaltes durch ein eingelegtes Platinblech verstopft, so daß nur die Enden des Spaltes strahlen konnten. Macht man jetzt einen Molekularstrahlversuch, so entwirft jedes Ende des Ofenspaltes auf der Auffangfläche ein Bild des Abbildespaltes. Sind die beiden Spalte parallel, so überdecken sich die Bilder. Sind sie nicht parallel, so fallen sie nebeneinander. Aus dem Abstand kann man die Abweichung von der parallelen Lage bestimmen und durch Drehen des Abbildespaltes um diesen Betrag beseitigen. Durch einen weiteren Versuch kann man die Justierung kontrollieren. Auf diese Art konnten wir den Apparat unter denselben Temperaturverhältnissen justieren, wie sie beim Versuch herrschten. Die Justierung mit den Molekularstrahlen hat sich als durchaus zuverlässig erwiesen. Sie wurde leider durch keinerlei Beugungserscheinungen gestört.

Beobachtungen. Der Zweck der Arbeit, nämlich festzustellen, ob die Bedingungen verwirklicht werden können, unter denen man feine Strahlen mit großer Intensität erhält, ist mit den oben beschriebenen Anordnungen erreicht worden. Bei allen Versuchen erschienen den geometrischen Abmessungen der Spalte entsprechende Striche nach wenigen Sekunden auf der Auffangplatte. Die Erscheinungszeit stimmte größenordnungsmäßig mit der theoretisch aus dem Dampfdruck und den Spaltabmessungen berechneten überein, falls man voraussetzt, daß einwandfreie Strahlbildung vorliegt und daß Schichten von wenigen Molekülen Dicke bereits sichtbar sind. Z. B. war bei einem Versuch mit Quecksilber der Ofenspalt 6 mm lang und 0,015 mm breit, seine Fläche war also $9 \cdot 10^{-4}$ cm². Der Dampfdruck betrug 1 mm Quecksilbersäule. Unter Voraussetzung molekularer Strömung[1]) treten dann in 1 Sek. $4{,}12 \cdot 10^{-2}$ g Quecksilber durch 1 cm² aus, aus dem Ofenspalt also $3{,}71 \cdot 10^{-5}$ g. Von dieser Quecksilbermenge trifft auf 1 cm² der 12 cm entfernten Auffangfläche senkrecht vor dem Spalt der πr^2-te Teil, also $8{,}2 \cdot 10^{-8}$ g. 1 cm² einer monomolekularen Schicht enthält $39{,}5 \cdot 10^{-8}$ g, also entsteht, wenn alle Moleküle kleben bleiben, eine monomolekulare Schicht in 4,8 Sek.

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 28, 999, 1909.

Wir beobachteten das Erscheinen des Striches nach etwa 20 Sek. Dann wären etwa vier Molekülschichten entstanden. Bei anderen Versuchen mit Quecksilber waren schon zwei Molekülschichten sichtbar. Niederschläge von Wasser erschienen erst bei etwa 15 Molekülschichten. Die errechneten Schichtendicken stellen obere Grenzwerte dar und in Wirklichkeit enthielten die Schichten sicher weniger Moleküle Erstens nämlich ergab sich die gesamte verdampfte Substanzmenge beim Zurückwiegen meist zu klein, was wahrscheinlich davon herrührt, daß der Ofenspalt kanalförmig ist und größeren Strömungswiderstand als ein idealer Spalt besitzt. Auch könnten die Unsauberkeit der Quecksilberoberfläche und die Unsicherheit der Temperaturmessung eine Rolle spielen. Zweitens ist die Voraussetzung, daß alle Moleküle kleben bleiben, nie streng erfüllt, weil stets ein Teil der Moleküle wieder verdampft oder abrutscht.

Es sollten nun auch die einzuhaltenden Bedingungen bezüglich Vakuum, Dampfdruck, Spaltbreiten usw. möglichst quantitativ festgestellt werden. Eine theoretische Vorausberechnung ist hier nicht möglich, weil uns die Grundlagen für eine solche Rechnung zunächst noch fehlen. Abgesehen davon, daß die gaskinetisch ermittelten Werte der mittleren freien Weglänge noch sehr ungenau sind, ist die in der Gastheorie übliche Idealisierung der Moleküle als elastische Kugeln für uns nur beschränkt brauchbar (vgl. die erste Arbeit). Ferner sind auch die Vorgänge auf der Auffangfläche noch sehr ungeklärt[1]), z. B. der Einfluß des Rutschens und Wiederverdampfens der Moleküle, wie auch die Frage, wie die Sichtbarkeit eines Niederschlages von seiner Dicke und Struktur abhängt.

Aber auch eine experimentelle Trennung der verschiedenen Einflüsse, die bei einem Molekularstrahlversuch ins Spiel kommen, war in dieser Arbeit noch nicht möglich. Besonders erschwert wird diese Trennung dadurch, daß man einen Zustand der Auffangfläche niemals genau reproduzieren kann, da die Vorgänge offenbar schon von kleinen Verunreinigungen stark beeinflußt werden können. Wir haben uns damit begnügt, uns in großen Zügen ein Bild von der Bedeutung der verschiedenen Faktoren zu machen, um Anhaltspunkte für die praktische Ausführung von Molekularstrahlapparaten zu bekommen.

Zunächst haben wir untersucht, ob das Vakuum für einwandfreie Strahlbildung genügte, und ob die Streustrahlung in ausreichendem Maße beseitigt war. Das war unter der Voraussetzung möglich, daß bei gleichen

---

[1]) Literatur bei Estermann, ZS. f. Elektroch. **31**, 441, 1925.



Verhältnissen der Auffangfläche und bei gleichen Strichbreiten derselben Erscheinungszeit des Niederschlages auch dieselbe Intensität der Strahlung entspricht. Diese Voraussetzung ist während der Dauer eines Versuchs im allgemeinen praktisch erfüllt. Außerdem wissen wir, daß der Niederschlag bei größerer Intensität schneller erscheint als bei kleinerer Intensität. Wie mangelhaftes Vakuum wirken muß, ist ohne weiteres klar ein Teil der Strahlmoleküle stößt mit den Gasmolekülen zusammen und wird aus seiner Bahn abgelenkt. Die Intensität des Strahles ist kleiner als bei gutem Vakuum, der Strich erscheint erst später. Bei besser werdendem Vakuum muß die Erscheinungszeit immer mehr abnehmen und schließlich asymptotisch ein Minimum erreichen. Wir fanden, daß bei 12 cm langen und 0,02 mm breiten Strahlen mit einem Druck von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ mm Quecksilbersäule die Erscheinungszeit ihr Minimum, die Intensität ihr Maximum sicher erreicht hatte. Bei 10^{-4} mm Druck war die Intensität auf etwa $^1/_8$ gesunken. (Auf die Intensitätsmesssung wird später eingegangen.) Diese Intensitätsschwächung liefert einen über doppelt so großen Wert für die Atomdurchmesser wie das Wärmeleitvermögen und die innere Reibung der Gase. Das zeigt deutlich, daß die gaskinetischen Atomdurchmesser für Molekularstrahlversuche nicht maßgebend sind. Um Energie und Impuls in solchen Beträgen, wie sie bei der Wärmeleitung und inneren Reibung eine Rolle spielen, auszutauschen, müssen die Moleküle sich einander viel näher kommen, als um sich ein wenig aus ihrer Bahn abzulenken. Eine Verbreiterung der Striche, die bei kleinem Gasdruck und kleinen Ablenkungen zu erwarten wäre, entzog sich der Beobachtung.

Daß bei einem Gasdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mm Quecksilbersäule die Strahlung nicht mehr wesentlich gestört wird, geht noch aus zwei weiteren Beobachtungen hervor, nämlich erstens daraus, daß man theoretisch keine kürzere Erscheinungszeit erwarten kann (siehe oben), und zweitens daraus, daß bei einer Vergrößerung der Entfernung zwischen Ofenspalt und Auffangfläche die Intensität umgekehrt mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt. Dies wurde durch einen besonderen Versuch bewiesen, bei dem zwei Auffangflächen im Abstande von 12 und 18 cm vom Ofen benutzt wurden.

Es ist nicht schwer, ein Vakuum von der verlangten Güte zu erzeugen, wenn man aus allen Teilen des Apparates durch Erwärmen die adsorbierten Gase austreiben kann. Das war aber bei unseren Molekularstrahlapparaten nicht möglich. Um die Gasabgabe zu verringern, haben wir die Metallteile so weit als möglich mit flüssiger Luft gekühlt.

Viel störender als die Gasabgabe der Metallteile war die Streustrahlung. Sie wird beim Auftreffen auf nicht gekühlte Flächen reflektiert und erzeugt, wenn sie nicht beseitigt wird, in dem Raume zwischen Ofen- und Abbildespalt eine Gasdichte, die jede Strahlbildung auf eine längere Entfernung unterbindet. Durch die Kühlung wird gleichzeitig die Streustrahlung beseitigt, wozu große gekühlte Oberflächen erforderlich sind. Wenn man annimmt, daß auf der gekühlten Fläche alle auftreffenden Moleküle kleben bleiben, so verhalten sich die Partialdrucke der verdampfenden Substanz im Ofen und im Raume vor dem Ofen umgekehrt wie die Ofenöffnung und die gekühlte Fläche. Nach dieser Überlegung mußten wir 50 bis 100 cm² gekühlte Fläche haben, eine Flächengröße, die sich bei der Ausführung von selbst ergab. Auf die Beseitigung der Streustrahlung muß man bei leicht verdampfenden Stoffen, wie Hg, H_2O, sehr achten. Höher siedende und dementsprechend leichter kondensierbare Stoffe (Ag, Cu, K, Na) bleiben schon an der auf Zimmertemperatur befindlichen Glaswand schnell genug haften.

Um prüfen zu können, ob die Streustrahlung genügend beseitigt war, befand sich an einem Glasapparat in der Nähe des Ofenspaltes ein Ansatz, der in flüssige Luft getaucht werden konnte, und dann als zusätzliche kalte Fangfläche für die Streustrahlung diente. Die Erscheinungszeit war die gleiche bei gekühltem und nicht gekühltem Ansatz. Die Streustrahlung war also durch die schon vorher vorhandene gekühlte Oberfläche des Apparates und des Dewargefäßes D_1 praktisch vollkommen beseitigt.

Zur Bestimmung des Vakuums waren die Angaben des Geislerrohres bei unseren Strahlen nicht mehr zuverlässig genug. Zur Kontrolle wurde deshalb ein Mac Leod angebracht.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß das Vakuum unseren Anforderungen genügte, konnten wir versuchen, den Einfluß der Spaltbreiten und des Dampfdruckes auf die Intensität und der Beschaffenheit der Auffangfläche auf die Sichtbarkeit des Niederschlages zu ermitteln. Eine experimentelle Trennung der verschiedenen Einflüsse war, wie schon gesagt, nicht möglich. Deshalb wollen wir nur zeigen, daß unsere Versuche mit den theoretischen Vorstellungen in Einklang stehen.

Was zunächst den Austritt des Dampfes aus dem Ofenspalt anbetrifft, so ist nach der kinetischen Gastheorie vollkommen klar, was man zu erwarten hat, wenn die mittlere freie Weglänge groß ist gegenüber der Breite des Ofenspaltes, wenn also der Druck genügend niedrig ist. Dann haben wir molekulare Strömung. Die Anzahl der austretenden Moleküle,

also die Intensität der Strahlenquelle, ist dem Dampfdruck im Ofen proportional (wenn wir den Druck im Außenraum gleich Null setzen). Unter der Voraussetzung, deren Gültigkeitsbereich später diskutiert wird, daß alle auftreffenden Moleküle auf der Auffangfläche kondensiert werden und der Niederschlag immer bei derselben Schichtdicke sichtbar wird, muß der Strich bei dem doppelten Dampfdruck nach der halben Zeit erscheinen, und das Produkt aus Dampfdruck und Erscheinungszeit muß konstant sein. Das haben auch einige Versuche mit niedrigem Dampfdruck ergeben. Weiter unten wird ein solcher Versuch näher besprochen.

Um die Intensität der Strahlung zu erhöhen, wird man den Druck möglichst hoch machen. Man kommt dann aber in ein Gebiet, wo das Ausströmen nicht mehr rein molekular vor sich geht. Läßt man den Druck immer höher, d. h. die mittlere freie Weglänge immer kleiner werden, so wird ein immer beträchtlicherer Teil der Moleküle im Ofenspalt selbst und dicht davor noch zusammenstoßen. Die Folge davon ist, daß sie sich vor dem Ofenspalt stauen und eine „Wolke“ bilden. Die strahlende Fläche der Wolke ist natürlich größer als die Fläche des Ofenspaltes.

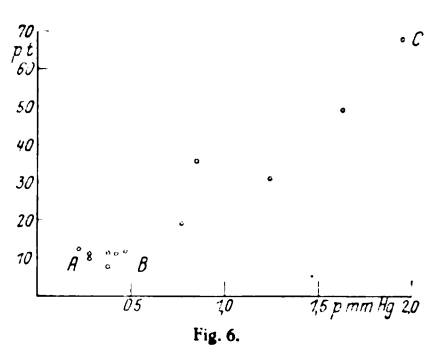


Fig. 6.

Da die Anzahl der austretenden Moleküle sogar etwas kleiner ist als ohne Wolke, muß die spezifische Helligkeit der Wolke kleiner sein als die spezifische Helligkeit des Ofenspaltes. Wir haben also, wenn der Druck einen gewissen Wert überschreitet, eine Verbreiterung des Striches und ein schwächeres Anwachsen oder sogar eine Abnahme der Intensität zu erwarten. Das Produkt aus Dampfdruck und Erscheinungszeit kann nicht mehr konstant bleiben, sondern muß mit wachsendem Drucke zunehmen.

Diese Vorgänge kann man an dem in Fig. 6 wiedergegebenen Versuch mit Wasser verfolgen. In dem Bereich von A bis B ist das Produkt aus Druck und Erscheinungszeit konstant. Hier herrscht also die molekulare Strömung. Im Bereich von B bis C nimmt das Produkt $p \cdot t$ zu, hier bildet sich die Wolke immer stärker aus. Bei dem Drucke von 0,5 mm Hg in B hat die Strahlung bei 0,022 mm Ofenspaltbreite die größte Intensität. Die mittlere freie Weglänge der Moleküle im Ofen ist bei diesem Drucke etwa 0,06 mm. Die Erscheinungszeit sollte im

Optimum unabhängig von der Breite des Ofenspaltes sein. Wir fanden bei Wasser folgende Zahlen:

Ofenspaltbreite in Millimeter . .	0,01	0,022	0,05
Abbildespalt in Millimeter . . .	0,05	0,05	0,05
Druck p in Millimeter Hg . . .	1,5	1,24—0,47	0,7—0,6
Erscheinungszeit t in Sekunden .	30	25	35

Diese Beobachtungen und insbesondere der in Fig. 6 wiedergegebene Versuch lehren, da die Erscheinungszeit umgekehrt proportional der Intensität ist, daß unsere Voraussetzung erfüllt war, das heißt also, daß alle auftreffenden Moleküle kondensiert werden. Bei genügend tiefer Temperatur wird das stets der Fall sein[1]). Wir können aber nicht wissen,

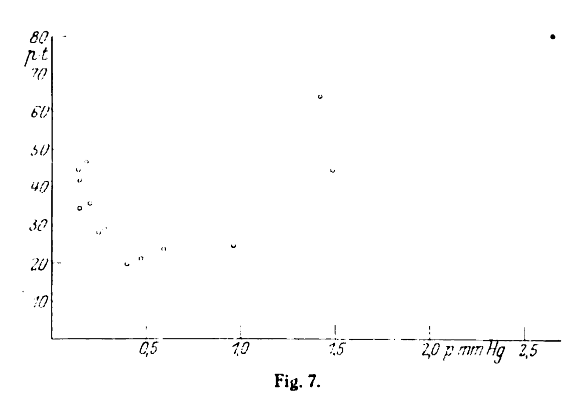


Fig. 7.

ob bei der von uns benutzten Temperatur der flüssigen Luft auch bei anderen Intensitäten und Strichbreiten die Voraussetzung erfüllt ist[2]). Dagegen können wir sagen, in welcher Richtung Abweichungen zu erwarten sind. Je kleiner nämlich die Intensität bzw. die Strichbreite wird, um so größer wird der Anteil der wegverdampfenden bzw. abrutschenden Moleküle sein. Also ist bei kleineren Intensitäten und Strichbreiten eine Vergrößerung der Erscheinungszeit zu erwarten. Bei abnehmender Intensität, d. h. abnehmendem Drucke sollte das Produkt $p.t$ nicht konstant bleiben, sondern wieder größer werden. Das haben wir tatsächlich in einer Reihe von Fällen beobachtet. Ein Beispiel dieser Art zeigt der Versuch mit Quecksilber in Fig. 7. Das Produkt $p.t$ steigt zu beiden Seiten eines Minimums an. Der Bereich mit konstantem $p.t$ ist nicht sehr ausgeprägt. Jedoch hat $p.t$ im Minimum den für diese Stelle aus anderen Versuchen zu erwartenden Absolutwert.

[1]) M. Knudsen. Ann. d. Phys. **50**, 472, 1916.
[2]) Siehe I. Estermann, l. c.

Einen Einfluß des Abbildespaltes auf die Intensität sollte man erst erwarten, wenn der Abbildespalt so schmal ist, daß er, vom Auffangschirm aus gesehen, einen Teil des Ofenspaltes verdeckt. Wir haben jedoch schon eine Intensitätsabnahme beobachtet, wenn der Abbildespalt noch doppelt so breit war, als sich nach dieser Überlegung ergibt. Das ist wahrscheinlich auf das bei schmalen Strichen stärker bemerkbare Rutschen der Moleküle zurückzuführen. Es müssen aber auch andere Einflüsse vorhanden sein, da wir den Effekt auch schon bei breiten Strichen beobachtet haben. Eine schwache Wolke vor dem Ofenspalt würde in demselben Sinne wirken. Außerdem fallen Justierungsfehler um so mehr ins Gewicht, je enger die Spalte sind. Ein physiologischer Effekt kommt wohl nicht in Frage, weil die Striche eine deutlich erkennbare und meßbare Breite hatten. Praktisch haben wir jedenfalls stets gefunden, daß es günstig ist, den Abbildespalt breiter als den Ofenspalt zu machen.

Bei der Beurteilung der Ergebnisse muß man außer der allgemeinen Unsicherheit infolge des großen Einflusses kleiner Verunreinigungen noch berücksichtigen, daß die Erscheinungszeit nicht sehr genau meßbar ist. Wie schnell der Strich sichtbar wird, hängt von der Adaption des Auges und der Aufmerksamkeit des Beobachters ab; von dem Vermögen, geringe Helligkeitsunterschiede wahrzunehmen, das bei demselben Beobachter zeitlich veränderlich und bei mehreren Beobachtern verschieden ist; und von der Größe der Austrittspupille des Mikroskops. Bei kleinerer Austrittspupille fällt die Erscheinungszeit größer aus. Wir schätzen den Fehler im allgemeinen auf 10 Proz., nur unter ungünstigen Umständen auf mehr.

Das Aussehen der Striche ist bei allen Stoffen (Hg, Cd, Zn, K, Na, H_2O usw.) das gleiche. Beim Erscheinen sind sie hellbraun und werden bei längerer Bestrahlung immer dunkler bis schwarz. Schließlich geht das Schwarz in einen bläulichen, metallisch glänzenden Farbton über. Oft kann man an demselben Striche die verschiedenen Farben nebeneinander beobachten, wenn etwa der Kernschatten metallisch, der Halbschatten dagegen noch hell- bis dunkelbraun aussieht.

Bei den Versuchen von Gerlach und Stern (l. c.) spielte die Entwicklung der unsichtbaren Niederschläge immer eine große Rolle. Für unsere hier beschriebenen Versuche hatte sie keine große Bedeutung, weil unsere Striche schon ohne Entwicklung nach kurzer Zeit deutlich sichtbar waren. Da aber das Entwickeln für die Molekularstrahlmethode als Mittel zur Vergrößerung der Empfindlichkeit außerordentlich wichtig ist, haben wir

fast an jedem Versuch einen Verstärkungs- und Entwicklungsversuch angeschlossen, um Erfahrungen zu sammeln.

Da wir unsere Versuche mit Quecksilber und Wasser machten, konnten wir die bestrahlte Fläche nicht herausnehmen und naß entwickeln. Wir ließen deshalb zur Entwicklung bzw. Verstärkung Dämpfe ein[1]), die sich an der gekühlten Auffangfläche kondensieren konnten. Zu dem Zwecke nahmen wir einfach von dem Gefäße Q die flüssige Luft fort. Dadurch erwärmt sich das Gefäß langsam, und die darin niedergeschlagenen Substanzen, wie Wasser, Quecksilber usw. konnten ebenso wie die Quecksilberdämpfe von der Pumpe auf die Auffangfläche wirken. Die Dämpfe schlagen sich an den bestrahlten Stellen, wo die aufgestrahlten Teilchen als Kondensationskerne wirken, leichter nieder als an den nicht bestrahlten Stellen. Der Erfolg ist, daß schon sichtbare Striche verstärkt werden und noch nicht sichtbare Striche sichtbar werden können.

Beim Anfang der Verstärkung ändert sich das Aussehen der Striche etwa so wie bei längerer Bestrahlung, d. h. sie werden dunkler. Bei weiterer Entwicklung werden die Niederschläge undeutlich, verschwinden und erscheinen bald hell auf dunklem Grunde wieder, also negativ. Dieser Umkehrungsvorgang kann sich mehrere Male wiederholen, wobei leuchtende Farbenerscheinungen auftreten. Allmählich färbt sich die ganze Fläche immer dunkler bis tiefschwarz, und die Striche verschwinden. Die beste Verstärkung war meistens im zweiten negativen Stadium erreicht. Oft sind die Striche auch, nachdem die Auffangfläche sich so weit erwärmt hat, daß der Quecksilberniederschlag schmilzt, noch einmal gut zu sehen, allerdings meistens mit einer sehr groben Struktur. Man kann die Verstärkung jederzeit durch Kühlen des Gefäßes Q unterbrechen und nachher weiter verstärken. In gewissen Stadien wird durch die Farbengegensätze das Photographieren sehr erleichtert.

In derselben Weise wurden auch unsichtbare Striche entwickelt, so daß wir Striche mit wesentlich kürzerer Bestrahlungszeit sichtbar machen konnten.

Die Verstärkung und Entwicklung kann bei allen Substanzen in derselben Weise vorgenommen werden. Der Erfolg ist nicht bei jedem Versuch sicher. Bisweilen gelingt die Verstärkung besonders gut, ein andermal versagt sie aus nicht ersichtlichen Gründen vollständig (vermutlich wegen Verunreinigungen). Während wir zunächst glaubten, daß

[1]) Langmuir, Proc. Nat. Akad. Sc. **3**, 141, 1917; siehe auch Dushman, Hochvakuumtechnik, S. 267; Estermann und Stern, ZS. f. phys. Chem. **106**, 399, 1923.



alle diese Erscheinungen durch Einwirkungen des Quecksilber- und Wasserdampfes allein verursacht würden, zeigte sich im Verlauf der Versuche, daß wahrscheinlich auch andere Verunreinigungen dabei eine Rolle spielen.

Auch eine Sensibilisierung der Auffangfläche ist möglich. Zu dem Zwecke wurde zuerst etwas Quecksilberdampf eingelassen und danach bestrahlt. Die Erscheinungszeit der Niederschläge wurde dadurch merklich verkürzt. Vermutlich verhindern die schon vorhandenen Moleküle das Weiterrutschen und Wiederverdampfen der auftreffenden Moleküle.

Da die Entwicklung usw. für diese Versuche nicht wesentlich war, haben wir uns mit dieser primitiven Methode begnügt. Durch genaue Bemessung des Dampfdruckes, Regelung der Temperatur der Auffangfläche und vor allen Dingen sorgfältigeres Fernhalten von Verunreinigungen läßt sich die Entwicklung usw. sicher noch viel wirksamer gestalten.

Zusammenfassung. Mit den oben beschriebenen Apparaten wurde die bei Anwendung langer, schmaler Spalte theoretisch zu erwartende hohe Intensität erreicht. Wesentliche Punkte dabei sind:

1. Genaue Justierung. Sie wird durch starre Metallverbindung der Spalte und Parallelstellen mit Hilfe von Molekularstrahlen erreicht.

2. Ausreichende Beseitigung der Streustrahlung durch große gekühlte Flächen.

3. Beobachtung der Niederschlagsbilder im Vakuum.

Bei diesen Versuchsbedingungen ist es möglich, mit Strahlen bis zu 20 cm Länge und $^1/_{100}$ mm Breite nach etwa 10 Sekunden ohne Entwicklung sichtbare Striche zu erhalten.

Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und des Elektrophysik-Ausschusses ausgeführt, denen wir unseren besten Dank aussprechen.

*

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität [1]). Nr. 3.)

Der Nachweis kleiner magnetischer Momente von Molekülen.

Von **F. Knauer** und **O. Stern** in Hamburg.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. September 1926.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der magnetische Momente von der Größenordnung eines Kernmagnetons gemessen werden können. Beim H_2O-Molekül ergab sich ein Moment von dieser Größenordnung, während beim Hg-Atom noch kein abschließendes Resultat erzielt werden konnte.

In der ersten Arbeit [2]) wurde darauf hingewiesen, daß es mit der Molekularstrahlmethode möglich sein sollte, das magnetische Moment der Atomkerne, falls es existiert, nachzuweisen. Da es uns [s. vorige Arbeit] [3]) gelungen war, sehr feine Strahlen mit hoher Intensität zu erzeugen, schien uns die Möglichkeit gegeben, den Nachweis zu versuchen. Die ersten Versuche wurden im Herbst und Winter 1923/24 von dem einen von uns (Stern) gemeinsam mit Herrn K. Riggert ausgeführt. Von Ostern 1924 ab wurden die Versuche von uns weitergeführt. Über unsere vorläufigen Ergebnisse soll hier berichtet werden.

Von der Größenordnung des zu erwartenden Momentes (Kernmagneton, U. z. M. Nr. 1, l. c., S. 759) kann man sich ein Bild machen, wenn man annimmt, daß man auch für den Kern das magnetische Moment nach der Formel

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{mc} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

berechnen kann. Denkt man sich, daß das Moment von umlaufenden Wasserstoff- oder Heliumkernen verursacht wird, so ergibt sich ein Moment von $^1/_{1860}$ oder $^1/_{3721}$ des Bohrschen Magnetons. Bei Elementen, die ein Elektronenmoment besitzen, ist das Kernmoment neben dem großen Elektronenmoment natürlich nicht meßbar. Es besteht daher nur bei den Elementen Aussicht, es nachzuweisen, bei denen sich die Elektronenmomente im Grundzustand gerade kompensieren, also bei Zn, Cd,

[1]) Abgekürzt U. z. M.
[2]) U. z. M. Nr. 1, ZS. f. Phys. **39**, 751, 1926.
[3]) U. z. M. Nr. 2, ZS. f. Phys. **39**, 764, 1926.

Hg usw. Wir haben in erster Linie Quecksilber untersucht, mit dem sich Molekularstrahlen besonders bequem herstellen lassen.

Aus technischen Gründen konnten wir die Spalte zuerst nicht schmaler als 0,01 mm machen. Wir mußten also auch eine Ablenkung von dieser Größe haben. Eine Ablenkung von 0,01 mm entsteht bei einer brauchbaren Strahllänge (höchstens 20 cm), wenn die Inhomogenität etwa 10^6 Gauß/cm beträgt. Man erhält sie mit einer Furchenbreite von etwa 0,1 mm, wenn man Furche und Schneide, wie Gerlach und Stern[1]), anwendet. Da eine so große Inhomogenität nur in einem kleinen Raume zwischen Furche und Schneide herrscht, dürfen die Abmessungen des Strahles höchstens 0.1 . 0,1 mm erreichen. Dabei war aber die Intensität bei den erwähnten Vorversuchen zu klein, um brauchbare Niederschläge zu bekommen.

Eine Steigerung der Intensität ist mit dem in der ersten Arbeit[2]) angegebenen Multiplikator möglich. Das Prinzip des Multiplikators besteht

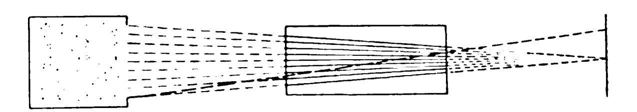


Fig. 1.

in der Anwendung einer großen Zahl von Furchen, welche in einer Ebene liegen und auf denselben Punkt der Auffangfläche hinzielen (Fig. 1). In derselben Ebene muß der Ofenspalt liegen. Er ist nur so lang, daß seine Enden auf den Verlängerungen der äußersten Furchen liegen. Alle Moleküle, welche über einer Furche entlang geflogen sind und daher eine Ablenkung erfahren haben, werden in demselben Punkte vereinigt. Dadurch wird die Intensität proportional der Anzahl der Furchen vergrößert. Moleküle, welche nicht im Brennpunkt des Multiplikators auf die Auffangfläche treffen, haben die Furchen gekreuzt und sind teils über die Furchen und teils über die Zwischenräume geflogen, wo die Inhomogenität entgegengesetzt gerichtet ist. Auf ihrer Bahn wechselt infolgedessen auch die Kraft immer ihre Richtung, so daß sie bald nach oben, bald nach unten und im Mittel so gut wie gar nicht abgelenkt werden. Der auf der Auffangfläche entstehende Strich wird also an der Stelle, wo der Brennpunkt des Multiplikators liegt, abgelenkte Moleküle zeigen, an den anderen Stellen aber nicht.

---

[1]) ZS. f. Phys. **9**, 349, 1922; Ann. d. Phys. **74**, 673, 1924.
[2]) U. z. M. Nr. 1, l. c., S. 757.

Die Multiplikatorfurchen befanden sich auf der eben geschliffenen Innenfläche (Abweichungen weniger als 0,001 mm) eines eisernen Halbzylinders *M* (Fig. 2) von 58 mm Länge. Es waren 150 Furchen von 0,01 mm Breite und etwa derselben Tiefe. Der Abstand von Furchenmitte bis Furchenmitte betrug am Ende *A* 0,04 mm, am Ende *B* 0,02 mm. Ihr Schnittpunkt lag also 58 mm hinter *B*. Hier befand sich die Auffangfläche. Der Multiplikatorfläche gegenüber befand sich in einem Abstand von 4 bis 13 μ, je nach dem Versuch, die Fläche des zweiten Halbzylinders aus Eisen, welcher mit dem ersten durch zwei Konusringe aus Messing verbunden war. Der Abstand wurde durch zwei an den Längskanten eingelegte schmale Streifen aus Platinblech *Pt* innegehalten. Auf diese Weise entstand ein zylindrischer Körper von 15 mm Durchmesser und 58 mm Länge, der sich leicht in ein Glasrohr einpassen und zwischen die Pole eines Elektromagnets bringen ließ. Da sich zeigte, daß das Vakuum in dem engen Kanal (0,001 . 0,6 . 5,8 cm) zwischen den

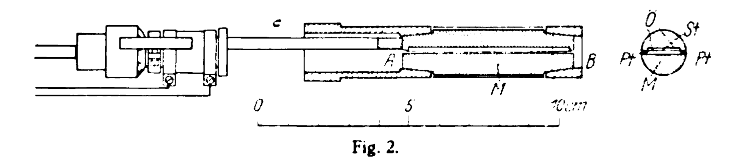


Fig. 2.

Halbzylindern schlecht war, wurde der Hohlzylinder, der nicht den Multiplikator trug, zum Teil ausgehöhlt, so daß nur noch die Längskanten in 2 mm Breite und zwei schmale Querstege *St* an den Enden von 0,1 mm Breite in der ursprünglichen Ebene lagen. Der Steg bei *B* läßt seitlich von den Multiplikatorfurchen zwei Öffnungen *O* frei, die ein besseres Evakuieren des Hohlraumes ermöglichen. An dem der Auffangfläche abgewendeten Ende dieses Halbzylinders waren die Konstantanstangen angelötet, die den Ofen trugen. Der Ofen war zuerst, wie in der zweiten Arbeit[1]) beschrieben, aus zwei Teilen zusammengesetzt und wurde auf der Glasplatte gegen den einen Halbzylinder justiert. Später sind wir zu der Ausführung mit festem Ofenspalt und in Schwalbenschwanz geführten Spaltbacken übergegangen[2]), die sich auch hier bewährt hat. Der Ofenspalt war drehbar angeordnet, um ihn der Multiplikatorfläche parallel stellen zu können. Die Justierung erfolgte ebenfalls mit Molekularstrahlen. Im übrigen waren die Apparate genau wie in der vorigen Arbeit beschrieben ausgeführt, und die Striche wurden in derselben Weise

[1]) U. z. M. Nr. 2, l. c.; S. 766.
[2]) U. z. M. Nr. 2, l. c., S. 769.

mit Prisma und Mikroskop von außen beobachtet und photographiert. Die Auffangfläche ist in Fig. 3 dargestellt. Das untere Ende des Dewargefäßes, das sonst die metallene Auffangfläche trug, war durch Flachdrücken und Verblasen selbst als Auffangfläche ausgebildet. Sie wurde chemisch versilbert.

Den Abschluß der Streustrahlung von dem Abbilderaum besorgte der Eisenzylinder, über den noch ein versilbertes dünnwandiges Messingrohr geschoben war, da Quecksilber an Eisen nicht gut kleben bleibt.

Die beiden eisernen Halbzylinder befanden sich zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten von Hartmann und Braun, der uns freundlicherweise vom Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Charlottenburg zur Verfügung gestellt war. Wir sind dessen Direktor, Herrn M. Volmer, dafür zu größtem Danke verpflichtet.

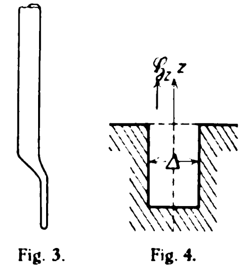


Fig. 3. Fig. 4.

Der Multiplikator wurde von den Askania-Werken in Berlin hergestellt. Die Furchen wurden auf einer Kreisteilmaschine mit einem Diamantstichel gezogen. Die eigentliche Schwierigkeit bestand darin, Furchen von genügender Tiefe zu bekommen. Trotz vieler Vorversuche konnte keine größere Tiefe als 8 bis 9 μ erzielt werden. Der Furchenquerschnitt hatte nach der mikroskopischen Untersuchung etwa die Form eines gleichseitigen Dreiecks.

Zur Bestimmung der Inhomogenität waren wir auf die Berechnung angewiesen, da uns eine Messung bei den kleinen Dimensionen nicht möglich war. Bei einer einzigen sehr tiefen Furche ergibt die Berechnung für die Mitte der Furche den Wert

$$\frac{d\mathfrak{H}_z}{dz} = -\frac{2\sigma}{\Delta}\cdot\frac{1}{\left(\frac{Z}{\Delta}\right)^2+\frac{1}{4}}$$

(σ = Flächendichte der magnetischen Belegung, im übrigen siehe die Fig. 4).

Die Berechnung stimmt mit Messungen an einzelnen größeren Furchen (mehrere Millimeter breit) gut überein. Beim Multiplikator bewirken die benachbarten Furchen eine Verkleinerung dieses Wertes, in unserem Falle in 5 μ Entfernung von der Multiplikatorfläche über der Mitte der Furche um etwa 30 Proz. Infolge der flachen Form unserer Furchen entsteht eine weitere Verkleinerung um etwa 50 Proz. Über den als Schneide wirkenden Zwischenräumen hat die Inhomogenität das entgegengesetzte Vorzeichen und wegen der größeren Breite des Zwischen-

raumes einen kleineren Absolutwert. Etwa über der Grenze der Furche ist sie Null. Im ganzen ist also die Inhomogenität, wenn man quer über den Multiplikator geht, periodisch ziemlich stark veränderlich. Nach überschläglichen Rechnungen ist die mittlere wirksame Inhomogenität etwa mit 10^6 Gauß/cm anzusetzen.

Für die Ablenkung ergibt sich unter Berücksichtigung der Spaltanordnung:

$$s_\alpha = \frac{M}{4R} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{d\mathfrak{H}_z}{dz} \cdot 2 l^2,$$

s_α = Ablenkung in Zentimetern der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit, M = Kernmagneton auf 1 Mol bezogen, R = universelle Gaskonstante, T = absolute Temperatur, l = Weglänge im Felde, gleich der Weglänge zwischen Feld und Auffangfläche ($M = 3$ CGS, $R = 8{,}3 \cdot 10^7$, $T = 400^0$, $l = 5{,}8$ cm).

Unter Voraussetzung einer Inhomogenität von 10^6 Gauß/cm sollte die Ablenkung etwa 0,015 mm betragen, hätte also bei einer Strichbreite von etwa 0,02 mm, wie wir sie hatten, noch bemerkbar sein sollen.

Tatsächlich haben wir bei den Versuchen mit Quecksilber in keinem Falle mit Sicherheit eine Beeinflussung erkennen können.

Um zu prüfen, ob der Apparat wirklich imstande war, Momente von der Größenordnung eines Bohrschen Kernmagnetons nachzuweisen, haben wir ihn mit einer Substanz untersucht, bei der sicher ein Moment von der Größenordnung des gesuchten anzunehmen ist. Hierzu wählten wir Wasser.

Das Wassermolekül besteht aus dem Sauerstoffion, um das die beiden Wasserstoffkerne rotieren. Der Schwerpunkt des Systems wird in der Nähe des Sauerstoffkernes liegen.

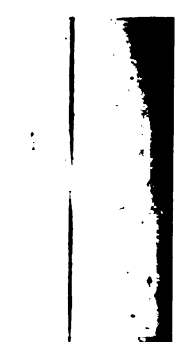
Für ein Modell, bei dem der elektrische Schwerpunkt der negativen Ladungen mit dem mechanischen Schwerpunkt (Kern des O-Atoms) zusammenfällt, würde das magnetische Moment streng $\frac{e}{2mc} n \frac{h}{2\pi}$ sein.

Die Unsymmetrie der Elektronenwolke gibt stets eine Verkleinerung dieses Wertes. Man kann diese Verkleinerung aus dem elektrischen Dipolmoment abschätzen, falls man ein bestimmtes Modell zugrunde legt. Beim Heisenbergschen Modell[1]) (alle Atome auf einer Geraden) beträgt diese Verkleinerung etwa 4 bis 5 Proz. Bei dem Hundschen Modell[2]) (Dreieck) ist sie für die drei Hauptträgheitsachsen verschieden und be-

[1]) ZS. f. Phys. **26**, 196, 1924.
[2]) ZS. f. Phys. **31**, 81, 1925; **32**, 1, 1925.

trägt für die Rotation um die beiden Achsen mit großem Trägheitsmoment etwa 50 Proz. Die Zahl der Rotationsquanten, die das Wassermolekül bei der von uns angewendeten Temperatur von 250 bis 260° besitzt, haben wir aus dem Trägheitsmoment berechnet, wobei wir zwei Trägheitsmomente gleich und das dritte Null gesetzt haben. Das Resultat hängt noch davon ab, ob man die alte oder die neue Quantentheorie zugrunde legt, doch ergibt sich stets, daß das dritte Rotationsquantum schon eine sehr kleine Wahrscheinlichkeit hat, so daß das mittlere magnetische Moment, das sich unter Berücksichtigung der Richtungsquantelung ergibt, etwa ein Bohrsches Kernmagneton beträgt, jedenfalls nicht beträchtlich größer sein kann.

Bei Wasser haben wir tatsächlich eine Beeinflussung des Striches gefunden, die einer Ablenkung von 0,01 bis 0,02 mm, also einem Kernmagneton, entspricht[1]). Diese Beeinflussung bestand in der Hauptsache in einer Intensitätsschwächung an der Stelle, die im Brennpunkt des Multiplikators lag (Fig. 5). Die Intensität der abgelenkten Moleküle war sehr klein, aber bei mehreren Versuchen, besonders bei Verstärkung, zu sehen. Bei Kontrollversuchen ohne Magnetfeld blieb diese Beeinflussung aus. Dieses Resultat bedeutet, daß ein großer Teil der Moleküle im Magnetfeld nur wenig abgelenkt wurde, und daß die abgelenkten Moleküle Ablenkungen von verschiedener Größe erfuhren. Das war durchaus zu erwarten. Selbst wenn alle Moleküle durch die gleiche Inhomogenität laufen würden, könnte infolge der verschiedenen Quantenzustände und der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung nur ein sehr verwaschenes Bild entstehen. Nun ist aber außerdem, wie bereits bemerkt, beim Multiplikator die Inhomogenität für die einzelnen Strahlen sehr verschieden, so daß z. B. die über der Grenze einer Furche fliegenden Moleküle gar nicht und die in der Nähe davon fliegenden nur sehr wenig abgelenkt werden.


Fig. 5.

Eine genauere Berechnung der Intensitätskurve ist vorläufig nicht möglich, doch zeigt der vorliegende Befund, daß Momente von der

[1]) Nach der neuen Quantentheorie ist bei zweiatomigen Molekülen das Moment des untersten Quantenzustandes null, was aber für das Wassermolekül nach unseren Messungen nicht zuzutreffen scheint. Dies könnte entweder daher rühren, daß bei dreiatomigen Molekülen der unterste Quantenzustand nicht das Moment null hat, oder daß die Wasserstoffkerne selbst ein Moment analog dem Elektron haben. Vgl. U. z. M. Nr. 1, l. c., S. 9.

Größenordnung eines Bohrschen Kernmagnetons sich bei unserer Anordnung deutlich bemerkbar machen.

Es besteht nun die Frage, wie das negative Resultat beim Quecksilber zu deuten ist. Wir möchten trotz des negativen Ausfalls des Versuches nicht mit Bestimmtheit sagen, daß das Quecksilber kein Moment von dieser Größe hat, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Die Ablenkung beträgt bei Quecksilber wegen der höheren Temperatur nur etwa 0,6 von der Ablenkung bei Wasser. Wenn alle Moleküle diese Ablenkung gehabt hätten, wäre sie uns allerdings nicht entgangen.

2. Es wäre möglich, daß das magnetische Moment nicht von rotierenden Wasserstoffkernen, sondern von Heliumkernen herrührt, also nur $^1/_2$ Kernmagneton beträgt. Unter Berücksichtigung der höheren Temperatur wäre die Ablenkung dann nur 0,3 von der des Wassers. Wir können nicht mit Sicherheit sagen, daß wir eine solche Ablenkung noch hätten bemerken müssen.

3. Es ist vor allen Dingen zu berücksichtigen, daß das Quecksilber nach den Versuchen von Aston[1]) aus einer großen Anzahl von Isotopen besteht. Es ist sehr wahrscheinlich, daß nicht alle Isotope dasselbe Kernmoment haben. Z. B. könnte man nach Analogie der Elektronenmomente vermuten, daß nur die ungeradzahligen Isotopen ein magnetisches Moment haben, die geradzahligen aber nicht. Die Menge der ungeradzahligen Isotopen macht aber nach den Schätzungen von Aston höchstens 30 Proz. der gesamten Menge aus. Es würden also nur 30 Proz. aller Moleküle ein Moment haben. Da nun bei unserem Apparat nur ein Teil der Atome mit Moment abgelenkt wird, so würden die abgelenkten unter Umständen nur wenige Prozent ausmachen und könnten uns dann entgangen sein.

Wir fassen das Ergebnis unserer Arbeit dahin zusammen: Es ist möglich, Momente von der Größe des Bohrschen Kernmagnetons nachzuweisen, wie das Beispiel des Wassers zeigt. Ob Quecksilber ein solches Moment besitzt, konnte aus den genannten Gründen noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Unsere Erfahrungen haben aber gezeigt, daß die Apparatur noch wesentlich zu verfeinern ist, und wir hoffen, mit einer verbesserten Apparatur die Frage eindeutig entscheiden zu können.

Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und des Elektrophysik-Ausschusses ausgeführt, denen wir unseren besten Dank aussprechen.

[1]) Nature 116, 208, 1926.

Über die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Nickelstähle von Zusammensetzung, Temperatur und Wärmebehandlung.

Dritte Mitteilung.

Von **F. Ribbeck**.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1926.)

Die vollständigen Widerstandstemperaturkurven. — Umwandlungszustand und Kurvenverlauf. — Die Umwandlungstemperaturen. — Widerstandsisothermen. — Grenze zwischen reversiblen und irreversiblen Stählen. — Wirkung des Abschreckens und Anlassens.

B. Die vollständigen Widerstandstemperaturkurven.

Die Tabellen 38 bis 56 enthalten die Ergebnisse der im Stickstoffstrom bei hohen Temperaturen vorgenommenen Messungen, Tabelle 57

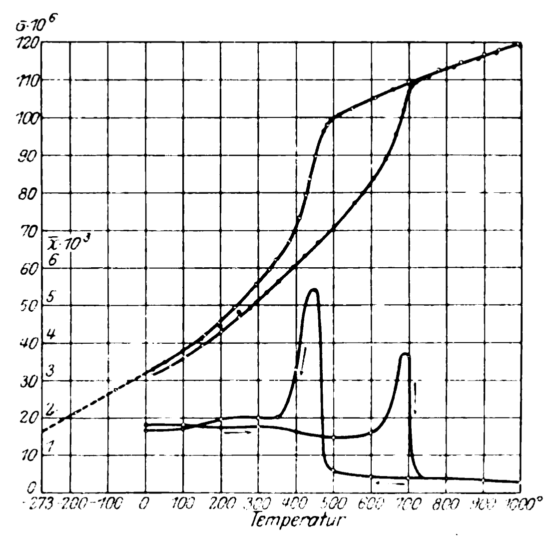


Fig. 8. 5,5 Proz. Ni, 0,09 Proz. C.

die der in fester Kohlensäure und flüssiger Luft ausgeführten. Für einige charakteristische Fälle sind diese Messungen zusammen mit den bei mittleren und tiefen Temperaturen ausgeführten in den Fig. 8 bis 13 in Kurven graphisch dargestellt. Zur näheren Charakterisierung der Temperatur-

abhängigkeit des spezifischen Widerstandes σ sind in diesen Figuren außerdem noch die Kurven der auf t^0 bezogenen Temperaturkoeffizienten

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d\sigma}{dt} = \frac{1}{w} \cdot \frac{dw}{dt}$$

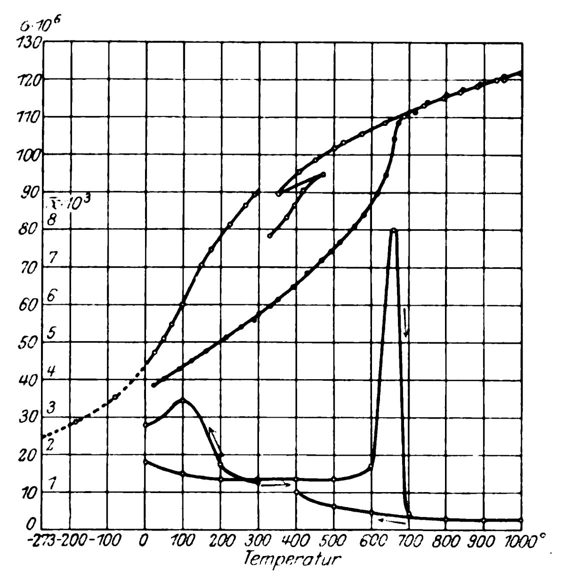


Fig. 9. 9,55 Proz. Ni, 0,59 Proz. C.

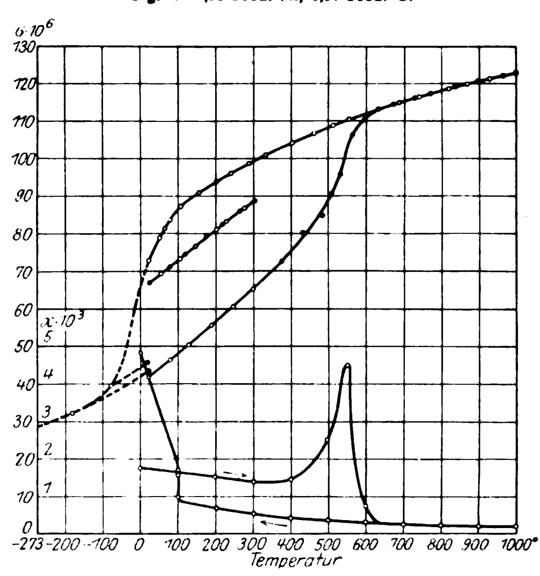


Fig. 10. 25,0 Proz. Ni, 0,07 Proz. C.

eingetragen. Diese Temperaturkoeffizienten unterscheiden sich von den vorerwähnten „wahren“ und „mittleren“ dadurch, daß nicht durch den

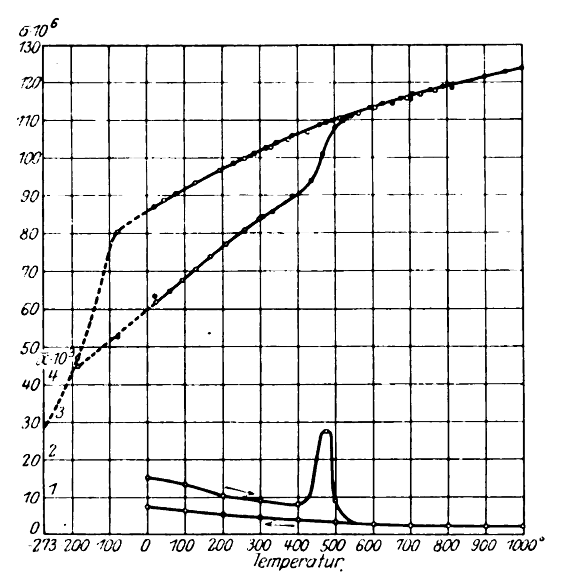


Fig. 11. 29,9 Proz. Ni, 0,18 Proz. C.

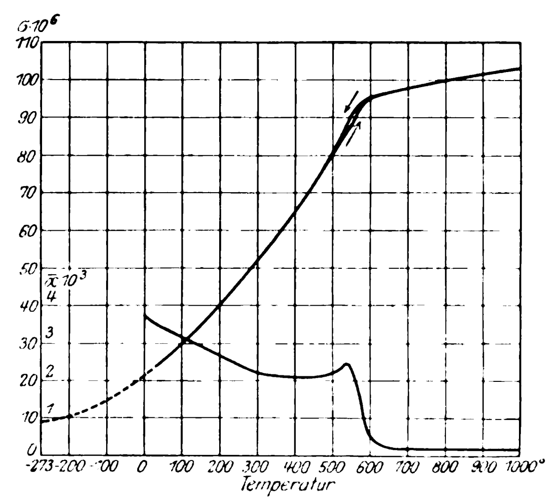


Fig. 12. 73,8 Proz. Ni, 0,01 Proz. C.

Widerstand bei 0°, sondern durch den bei der Meßtemperatur vorhandenen Widerstand dividiert wird. Sie sind also frei von der willkürlichen

Bevorzugung der Temperatur 0°, welche in größerer Entfernung von dieser Temperatur als geradezu sinnlos bezeichnet werden muß, besonders dann,

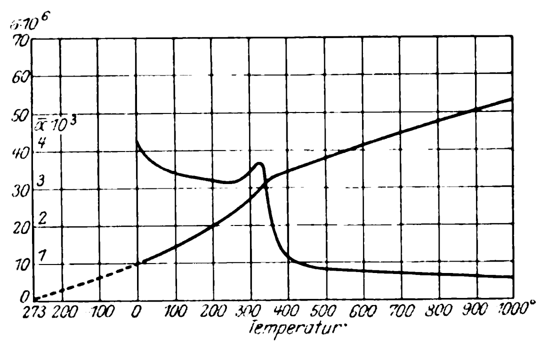


Fig. 13. 98,17 Proz. Ni, 0,06 Proz. C.

wenn das Material zwischen 0° und der Meßtemperatur eine Umwandlung durchgemacht hat, also ein vollkommen anderer Körper geworden ist.

Tabelle 38. 0 Proz. Ni, 0 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
312	31,6	938	114,7	772	101,3	535	58,5
363	36,6	900	114,0	784	104,1	512	55,7
385	39,2	867	111,5	790	104,7	483	51,2
475	51,5	821	108,3	811	107,1	448	48,5
551	62,3	780	103,4	823	108,3	422	44,1
576	65,3	772	101,8	858	110,9	392	40,2
628	73,2	729	91,5	879	112,7	341	34,4
667	79,6	694	84,6	900	113,4	310	31,2
705	86,7	666	79,2	922	114,2	282	28,4
738	93,1	613	70,2	984	116,5		
751	96,2	568	63,0				

Tabelle 39. 5,5 Proz. Ni, 0,09 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
394	57,1	954	118,2	705	100,3	614	104,9
433	61,6	900	116,5	739	106,5	594	89,1
488	67,8	852	114,8	765	111,1	563	81,2
514	71,0	805	112,9	788	112,5	522	74,8
564	77,2	735	110,1	868	115,5	458	75,6
610	83,4	671	107,2	942	118,6	389	57,6
675	92,7	643	106,0	1008	120,0	344	52,7

Tabelle 40. 9,55 Proz. Ni, 0,59 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
308	57,5	952	120,1	637	94,1	452	98,4
332	59,6	930	119,6	660	104,1	409	95,4
350	61,3	880	118,0	669	108,5	350	89,3 [1])
390	64,8	835	116,4	716	112,8	472	94,6
426	68,8	792	115,0	748	114,2	415	90,6
464	72,0	739	113,0	798	116,1	396	86,3
490	74,4	685	110,5	842	117,6	372	83,2
512	76,7	634	108,2	885	118,9	326	78,2
550	80,9	572	105,6	953	121,0	20	40,0
580	84,2	523	103,4	993	121,9		
615	89,5	500	101,6				

Tabelle 41. 9,5 Proz. Ni, 0,12 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
296	50,8	989	119,9	664	95,4	482	98,0
323	53,2	937	118,1	685	101,8	471	96,3
355	56,1	898	116,9	699	106,8	450	89,6
396	60,1	837	114,9	707	108,7	434	83,5
423	62,9	778	112,7	716	109,5	425	79,3
459	66,5	698	109,3	752	110,9	408	73,0
501	70,9	656	107,3	818	113,4	380	66,8
554	77,0	608	105,2	884	115,7	348	62,1
576	79,9	548	102,4	931	117,1	326	59,5
606	83,6	513	100,7	996	119,0	293	55,5
638	88,7	490	99,1				

Tabelle 42. 14,7 Proz. Ni, 0,06 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
315	57,2	878	118,0	671	111,5	454	100,9
376	63,2	798	115,9	733	113,9	431	99,4
431	68,4	739	113,6	772	115,0	402	98,2
467	71,7	693	111,7	821	116,6	365	95,7
514	78,0	618	108,9	864	118,2	328	93,1
553	85,6	564	106,2	923	120,0	299	89,8
601	93,2	514	104,1	985	121,7		
620	99,9	482	102,4				

[1]) Um festzustellen, ob die Rückumwandlung bereits begonnen hatte, wurde die Abkühlung hier unterbrochen und die Probe auf 472° erwärmt. Der niedrige spezifische Widerstand bei dieser Temperatur zeigte, daß das Erwartete eingetreten war (s. Fig. 9). Der Verlauf der Kurve bei der nun folgenden Abkühlung bewies, daß die Temperaturerhöhungen die Umwandlung befördert hatten (s. weiter unten).

Tabelle 43.

19,2 Proz. Ni, 0,03 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	α_t	t	α_t	t	α_t	t	α_t
312	64,5	1015	122,1	604	109,4	542	107,1
333	67,0	952	120,4	632	110,7	504	105,4
366	70,0	901	119,3	665	111,8	467	103,6
401	73,3	848	117,8	722	114,2	422	101,4
444	78,1	795	116,1	777	116,1	383	98,8
489	82,9	738	114,3	835	117,5	340	96,9
525	87,4	685	112,5	901	119,2	280	93,1
553	92,7	634	110,9	948	120,5		
572	103,2	580	108,8	1002	121,9		

Tabelle 44.

24,5 Proz. Ni, 0,16 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	α_t	t	α_t	t	α_t	t	α_t
303	65,0	1005	121,1	573	109,5	515	106,4
344	69,4	956	120,1	627	111,2	471	104,6
394	74,2	897	118,5	671	112,9	402	101,7
432	78,2	827	116,6	722	114,4	332	98,9
465	82,1	782	115,0	772	115,7		
496	85,6	727	113,5	829	117,1		
519	89,4	685	112,1	899	118,7		
541	96,7	607	109,7	945	119,9		
563	107,5	561	108,1	1005	121,1		

Tabelle 45.

25 Proz. Ni, 0,07 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	α_t	t	α_t	t	α_t	t	α_t
314	66,9	999	122,8	623	113,0	633	113,6
373	72,5	928	121,1	672	114,4	614	112,9
433	80,3	867	119,7	729	116,0	554	110,5
461	82,7	819	118,5	773	117,3	511	109,0
484	84,6	781	117,5	836	119,2	461	106,8
506	90,6	744	116,8	897	120,8	403	104,3
534	95,9	708	115,8	963	122,2	330	100,7
561	106,5	683	115,0	999	122,8		
595	110,3	666	114,3				

Tabelle 46.
27,7 Proz. Ni, 0,31 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
337	78,5	998	125,5	632	115,4	529	111,7
373	82,4	951	124,1	675	116,8	459	109,2
424	87,4	888	122,2	733	118,3	429	108,0
466	93,7	820	120,6	803	120,4	385	106,4
503	101,9	771	119,4	863	122,2	325	103,4
526	110,0	711	117,7	917	123,3		
560	112,5	664	116,2	967	124,5		
592	114,0	595	113,8	998	125,5		

Tabelle 47.
29,15 Proz. Ni, 0,18 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
342	75,3	1011	124,3	712	116,6	544	111,4
375	79,3	942	122,9	727	117,4	503	109,9
431	87,7	875	121,4	767	118,5	451	107,9
464	95,2	782	118,9	805	119,6	394	105,7
503	107,8	722	117,1	849	120,5	347	104,7
530	110,1	665	115,4	895	121,6		
599	113,5	622	113,9	934	122,9		
664	114,9	581	112,6	1011	124,3		

Tabelle 48.
29,9 Proz. Ni, 0,18 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
316	102,6	972	123,0	674	115,9	606	113,2
344	103,9	899	121,1	707	116,8	562	111,8
383	105,7	854	120,0	753	117,7	510	110,1
458	108,7	806	118,8	787	119,2	477	108,7
490	110,0	767	117,7	854	120,5	424	106,6
541	111,3	728	116,7	896	121,0	375	104,7
592	113,2	691	115,7	952	122,6	329	102,8
625	114,4	653	114,2	974	122,8		

Dieser Stahl kam, wie bereits erwähnt, durch bloßes Eintauchen in flüssige Luft nicht zur Umwandlung. Es wurden daher zunächst im Stickstoffofen die Erhitzungs- und Abkühlungskurven zwischen 300 und

1000° aufgenommen (Tabelle 48) und sodann der Stahl in einer Zerreiß-maschine einer geringen Kaltreckung unterworfen. Nach erneuter Behandlung mit flüssiger Luft ergab sich folgende Erhitzungskurve:

Tabelle 48 a.

t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
24	61,9	232	78,6	436	93.9	700	115,2
75	66,0	272	81,7	500	108,0	737	116,8
118	69,2	335	85.5	524	109,7	811	118,4
197	75,8	386	89,8	585	112,1		

Tabelle 49.

35,2 Proz. Ni, 0,13 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
331	103,8	993	122,5	631	113,6	531	111,3
356	104,7	946	121,8	688	115,1	508	110,6
390	106,0	897	120,7	735	116,5	482	109,8
405	106,6	849	119,7	770	117.0	458	108,9
429	107,7	798	118,5	807	117,8	439	108,5
462	108,7	755	112,4	846	118,6	409	107.3
498	109,9	706	116,3	886	119,5	360	105.3
532	111,1	675	115,4	925	120,2	314	103.0
573	112.2	623	114,0	956	120,9		
605	113,1	577	112,8	996	121,2		

Tabelle 50.

44,6 Proz. Ni, 0,04 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
325	99,3	998	122,3	805	117,9	642	114,1
390	105,0	965	121,5	871	119,4	595	112,8
422	107,0	912	120,5	921	120,6	544	111,6
484	109,4	882	119,8	963	121,6	504	110,3
583	112,4	859	119,2	998	122,3	453	108,8
621	113,5	797	117,6			401	105,9
698	115,5	755	116,7			376	104,0
739	116,6	709	115,5			320	98,5

Tabelle 51.

50,3 Proz. Ni, 0,05 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
322	91,4	953	121,3	657	115,4	499	110,6
390	100,1	931	120,7	688	116,1	453	107,4
429	104,6	884	120,2	727	116,8	408	102,3
445	106,7	837	118,8	771	117,5	392	100,5
467	108,9	801	118,5	834	118,8	380	98,7
476	109,8	760	117,3	885	119,8		
507	111,3	703	116,2	921	120,4		
543	112,8	650	115,5	961	121,2		
570	113,2	605	114,6	994	121,6		
602	114,3	550	112,7				

Tabelle 52.

56,5 Proz. Ni, 0,06 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
304	79,9	1002	121,7	703	116,7	543	111,6
353	87,6	948	120,9	764	118,1	505	108,5
395	93,1	894	119,8	796	118,5	473	104,9
424	97,4	854	119,1	832	119,3	437	99,3
451	101,0	802	118,3	873	119,5	401	94,3
491	106,5	743	116,7	903	120,0	389	92,0
545	112,7	685	115,6	944	121,0	361	88,0
590	114,7	640	114,8	990	121,6	329	83,0
625	115,1	610	114,2	1002	121,7		
670	115,6	589	113,5				

Tabelle 53. 65 Proz. Ni, 0,03 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
339	68,9	977	113,6	596	105,5	601	106,0
371	73,0	936	112,8	623	106,3	573	104,3
392	76,3	902	112,4	688	107,8	539	99,6
444	83,9	868	111,5	728	108,7	500	92,6
471	87,8	839	111,3	777	109,7	462	87,0
513	93,9	814	110,6	808	110,2	415	80,4
539	98,3	762	109,8	876	111,2	367	73,7
560	101,8	711	108,6	949	112,8	312	66,5
572	103,9	676	108,2	977	113,6		
581	104,6	632	107,1				

Tabelle 54. 73,8 Proz. Ni, 0,01 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
292	50,9	946	102,6	663	97,1	548	90,1
367	60,2	900	101,6	707	98,1	525	85,4
399	65,1	856	100,7	768	99,2	483	77,6
459	73,5	814	99,9	806	99,7	427	69,5
506	80,7	746	98,8	846	100,4	412	67,0
552	88,9	671	97,0	876	101,2	371	61,1
591	94,8	595	94,7	935	102,4	340	57,2
625	96,3	563	92,6	982	102,5		

Tabelle 55. 85,35 Proz. Ni, 0,03 Proz. C.

Erhitzung		Erhitzung		Erhitzung		Erhitzung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
295	37,1	501	62,7	626	69,0	864	75,9
335	40,9	512	63,8	675	70,3	901	76,8
374	45,0	529	64,7	742	72,2	949	78,3
417	50,0	545	65,5	780	73,2	975	78,9
451	54,6	580	67,1	810	74,2	995	79,4
473	58,0						

Tabelle 56. 98,17 Proz. Ni, 0,06 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
348	31,2	976	52,1	654	43,0	628	42,1
396	34,2	935	51,0	674	43,7	588	40,9
427	35,2	904	49,9	719	45,2	553	39,8
455	36,4	860	49,3	769	46,5	517	38,6
491	37,7	820	47,9	804	47,7	469	37,0
518	38,8	782	46,9	838	48,7	433	35,8
532	39,1	744	45,9	885	50,1	399	34,3
575	40,4	714	44,7	950	51,5	367	32,9
612	41,8	680	43,4	998	53,0	335	30,2

In den Tabellen 57 und 58 sind die aus den Kurven von 50° zu 50° entnommenen Werte zusammengestellt[1]). Ferner sind, um ein Bild von der Lage der Kurven zueinander und den vorkommenden Abweichungen zu geben, in den Fig. 14 und 15 die Kurven einiger reversibler und irreversibler Stähle zusammengezeichnet. Ein Vergleich der in den Figuren

[1]) Wo die bei Erhitzung und Abkühlung gemessenen Werte verschieden sind, stehen die bei der Erhitzung gefundenen in der unteren Zeile.

11 bis 32 gegebenen vollständigen Widerstandskurven zeigt zunächst, daß sie im großen und ganzen alle den gleichen Verlauf haben. Bei niedrigen Temperaturen sind sie flach, werden bei mittleren Temperaturen steiler, um dann nach Überschreitung eines Wende- oder Knickpunktes plötzlich flacher und bei hohen Temperaturen ständig noch flacher zu werden. Aus den Figuren 30 bis 32 geht hervor, daß sich die Werte des spezifischen Widerstandes der einzelnen Stähle bei hohen und bei tiefen Temperaturen im allgemeinen stark einander nähern, während zwischen 0° und 600° die Unterschiede erheblich sind. Nur die Kurven der Stähle mit mehr als 65 Proz. Ni liegen auch bei 1000° noch wesentlich tiefer als die übrigen. Im einzelnen zeigen die Kurven mannigfaltige Verschiedenheiten, die in erster Linie durch die Lage der Umwandlungstemperaturen bedingt sind.

a) Die irreversiblen Stähle. Die Irreversibilität der nickelarmen Stähle kommt dadurch zum Ausdruck, daß die Kurven dieser Stähle Schleifen bilden. Diese Schleifen sind bei niedrigen Nickelgehalten schmal und liegen bei hohen Temperaturen. Mit zunehmendem Nickelgehalt werden sie breiter und verschieben sich gleichzeitig zu tieferen Temperaturen. Die Endpunkte der Schleifen, in denen die beiden Kurven wieder zusammenkommen, zeigen die Beendigung der Umwandlung bzw. Rückumwandluug an. Bei dem 14,7 proz. Stahl und dem 9,55 proz. mit hohem Kohlenstoffgehalt bleiben die Schleifen unten offen, woraus zu erkennen ist, daß diese Stähle bei der Abkühlung nicht vollkommen zur Rückumwandlung gelangten.

Die unteren Äste der Schleifen sind zur t-Achse, die oberen oberhalb des Beginns der Rückumwandlung zur σ-Achse konvex. Dies bedeutet, daß der bei mittleren Temperaturen gefundene Unterschied zwischen dem magnetischen und unmagnetischen Zustand durchgängig besteht: Im magnetischen Zustand nehmen die wahren Temperaturkoeffizienten mit steigender, im unmagnetischen Zustand mit fallender Temperatur zu. Dies zeigt sich auch bei reinem Eisen, bei welchem die beiden verschiedenartig gekrümmten Teile der Kurve bei 770° (also genau bei der Temperatur des Unmagnetischwerdens) aneinanderstoßen. Bemerkenswert ist, daß bei reinem Eisen die bei 906° stattfindende α, γ-Umwandlung sich in der Widerstandskurve nicht ausprägt, während der nicht mit einer Änderung des Kristallgitters verbundene Verlust des Magnetismus von einem Knick dieser Kurve begleitet ist. Die Verhältnisse liegen also bei reinem Eisen ähnlich wie bei den reversiblen Nickelstählen. Aus den Widerstandstemperaturkurven gehen folgende drei Temperaturen mit mehr oder weniger großer Genauigkeit hervor.

Tabelle

	−185°	−78°	0°	50°	100°	150°	200°	250°	300°
0 Proz. Ni, 0 Proz. C	0,8	5,0	8,9	11,6	14,6	18,2	22,2	26,4	31,0
5,5 „ Ni, 0,09 „ C	19,0	23,2	26,7	29,8	33,0	36,3	40,0	44,0	48,9
9,5 „ Ni, 0,12 „ C	21,3	27,4	32,7	34,6	37,6	41,3	45,6	50,7	55,5
			29,9	32,6	35,7	39,1	42,8	46,7	51,0
9,55 „ Ni, 0,59 „ C	28,9	35,1	44,0	50,8	60,0	70,8	78,0	85,0	90,5[1]
			37,2	40,4	43,6	46,9	50,3	53,8	56,6
14,7 „ Ni, 0,06 „ C	26,6	31,6	37,0	39,5	43,7	50,6	62,1	84,0	91,2
			33,7	36,7	39,9	43,5	47,4	51,5	55,9
19,2 „ Ni, 0,03 „ C	27,0	33,9	39,5	47,8	64,5	84,7	88,3	92,3	95,0
			39,0	42,5	46,3	50,3	54,5	59,0	63,7
24,5 „ Ni, 0,16 „ C	33,2	50,5	78,6	82,4	86,0	89,4	92,7	95,6	98,3
			40,8	44,0	47,7	51,8	56,1	60,6	65,1
25,0 „ Ni, 0,07 „ C[2]	32,0	39,4	66,0	78,5	86,5	90,5	93,6	96,8	99,5
			40,0	44,1	47,9	52,1	56,2	60,7	65,4
27,7 „ Ni, 0,31 „ C	38,1	80,0	84,6	88,1	91,3	94,2	97,0	99,7	102,1
			49,3	52,7	57,2	61,6	66,2	70,8	75,1
29,15 „ Ni, 0,18 „ C	34,5	79,0	84,7	88,0	91,0	93,9	96,6	99,1	101,3
			43,0	47,0	51,4	55,9	60,6	65,6	70,8
29,9 „ Ni, 0,18 „ C	47,1	80,3	85,2	88,5	91,6	94,3	96,9	99,4	101,8
			60,0	64,0	68,2	72,3	76,3	80,3	84,0
35,2 „ Ni, 0,13 „ C	47,1	63,8	73,1	80,5	86,7	91,8	96,0	99,4	101,9
44,6 „ Ni, 0,04 „ C	22,5	37,4	48,6	57,3	66,1	75,0	82,9	89,6	96,2
50,3 „ Ni, 0,05 „ C	24,7	36,0	44,8	51,7	58,8	66,5	74,3	81,5	88,7
56,5 „ Ni, 0,06 „ C	21,9	30,1	38,1	44,0	50,5	57,4	64,4	71,5	78,6
65,0 „ Ni, 0,03 „ C	17,5	23,9	29,1	33,5	39,0	44,8	50,8	57,3	64,3
73,8 „ Ni, 0,01 „ C	11,2	16,0	21,6	25,9	30,5	35,3	40,5	46,3	52,5
85,35 „ Ni, 0,03 „ C	7,3	11,9	15,9	19,0	22,2	25,7	29,6	33,7	38,6
98,17 „ Ni, 0,06 „ C	3,5	6,9	9,7	11,8	14,0	16,6	19,5	22,8	26,6

1. Die Temperatur der Umwandlungsbeendigung beim Erhitzen: Diese wird bestimmt durch den oberen Endpunkt der Schleife.

2. Die Temperatur des Beginns der Rückumwandlung: Diese gibt sich durch einen Knick der Abkühlungskurve zu erkennen.

3. Die Temperatur der Beendigung der Rückumwandlung (unterer Endpunkt der Schleife).

---

[1]) Infolge des hohen Kohlenstoffgehaltes schließen sich die bei der Abkühlung im Ölbad gefundenen Werte nicht an die in der Porzellanröhre gemessenen an.

[2]) Da dieser Stahl bei der Abkühlung von hohen Temperaturen bei 20° noch nicht vollständig zur Umwandlung gekommen ist, finden die gewöhnlich zur Beobachtung kommenden Werte bei der Erwärmung von der Ausgangstemperatur 20° in der Tabelle keinen Platz. Diese Werte sind in Tabelle 14 aufgeführt.

ɔezifische Widerstände).

k00°	450°	500°	550°	600°	650°	700°	750°	800°	850°	900°	950°	1000°
10,9	47,0	53,6	60,7	68,1	76,1	85,5	96,0	105,6	110,4	113,6	115,3	116,6
58,5 57,5	64,5 62,9	71,3 68,7	79,4 74,2	95,0 81,4	105,6 89,0	108,5 101,0	110,8 110,3	113,0	115,0	116,7	118,4	119,2
70,6 50,6	89,5 65,6	99,9 70,9	102,5 86,4	104,8 82,8	107,1 91,0	109,4 106,8	111,2	103,1	104,8	111,6	113,2	114,6
94,5 65,6	98,4 70,5	101,8 75,5	105,6 81,0	108,6 87,4	110,8 106,9	112,8	114,9	116,9	118,4	119,9	121,2	122,5
98,2 64,8	101,0 69,7	103,2 75,7	105,8 83,6	108,1 93,1	110,5 115,0	112,4	114,3	115,9	117,5	119,1	120,6	122,1
99,9 73,5	102,5 78,8	105,0 83,8	107,5 90,6	109,6 108,7	111,2	113,0	114,9	116,5	118,0	118,9	120,3	121,5
01,8 74,9	104,1 80,3	106,4 86,3	108,5 101,0	110,6	115,9	113,2	114,9	116,0	117,2	118,5	119,5	120,4
04,0 75,3	106,2 81,5	108,4 89,3	110,3 101,5	112,0 110,9	113,6	115,3	116,8	118,3	119,6	120,8	121,9	122,8
06,9 84,8	109,0 90,5	110,9 100,0	112,4	114,2	115,8	117,4	119,0	120,4	121,6	122,9	124,2	125,6
05,8 82,5	107,6 91,5	109,7 102,0	111,6	113,3	114,9	115,5	116,9	119,4	120,8	121,9	122,9	123,9
06,4 90,1	108,3 96,0	110,2 108,0	111,8	113,4	114,9	116,1	117,3	118,6	119,9	121,3	122,5	123,6
06,8	107,6	110,3	111,8	113,1	113,9	115,5	116,6	117,9	119,0	120,3	121,2	122,1
05,5	107,8	110,2	111,6	113,0	114,0	115,5	116,5	117,7	118,9	120,0	121,1	122,2
01,4	107,3	111,0	112,7	114,0	115,5	116,3	117,2	118,1	119,0	119,9	120,9	121,9
93,7	101,2	107,9	112,5	114,3	115,2	116,0	117,0	118,0	119,0	120,0	120,9	121,8
77,4	85,0	91,9	100,8	106,0	107,6	108,5	109,4	110,2	111,0	111,8	112,9	113,8
65,1	72,2	80,0	88,4	96,1	101,2	103,0	104,0	104,9	105,6	106,4	107,1	107,9
48,3	54,3	62,3	65,7	67,5	69,7	71,0	72,5	73,9	75,3	76,8	78,2	79,5
34,3	36,2	38,0	39,6	41,3	42,9	44,3	46,0	47,0	49,2	50,4	51,5	53,1

Die Beendigung der Umwandlung beim Erhitzen ist verbunden mit einer starken Richtungsänderung (aber nicht mit einem ausgesprochenen Knick) der Widerstandstemperaturkurve. Diese Richtungsänderung der Kurve ist zu erwarten. Denn während der Umwandlung wirkt die Temperaturerhöhung in doppelter Weise widerstandssteigernd, nämlich erstens durch Bildung zunehmender Mengen der unmagnetischen Modifikation mit hohem spezifischen Widerstand, zweitens in der gewöhnlichen Weise durch Erhöhung des spezifischen Widerstandes jeder der beiden Phasen für sich. Dadurch werden die Kurven so steil, daß nicht nur die wahren, sondern auch entgegen ihrem sonstigen Verhalten die auf den augenblicklichen spezifischen Widerstand bezogenen Temperaturkoeffizienten mit steigender Temperatur zunehmen. Bei Beendigung

Tabel…

	0°	50°	100°	150°	200°	250°	300°	350°
0 Proz. Ni, 0 Proz. C . .	5,90	4,90	4,20	3,80	3,60	3,30	3,15	2,95
5,5 „ Ni, 0,03 „ C . .	2,10	2,00	1,95	1,90	1,85	1,80	1,80	1,85
								1,80
9,5 „ Ni, 0,12 „ C . .	1,65	1,65	1,70	1,80	1,95	2,00	2,00	2,00
	1,80	1,80	1,80	1,75	1,75	1,75	1,75	1,70
9,55 „ Ni, 0,59 „ C . .	2,75	3,00	3,40	2,85	1,75	1,40	1,25	—
	1,75	1,60	1,45	1,85	1,30	1,25	1,30	1,30
14,7 „ Ni, 0,06 „ C . .	1,60	1,85	2,15	2,90	4,90	5,75	0,90	0,70
	1,70	1,80	1,85	1,90	1,80	1,70	1,60	1,50
19,2 „ Ni, 0,03 „ C . .	2,80	4,10	6,80	1,00	0,75	0,63	0.57	0,54
	1,95	1,90	1,80	1,65	1,55	1,50	1,45	1,45
24,5 „ Ni, 0,16 „ C . .	1,40	0,90	0,75	0,65	0,60	0,55	0,51	0,48
	1,60	1,60	1,60	1,55	1,55	1,40	1,40	1,35
25,0 „ Ni, 0,07 „ C . .	4,80	3,20	0,95	0,79	0,68	0,59	0,52	0,47
	1,75	1,75	1,70	1,60	1,55	1,45	1,40	1,35
27,7 „ Ni, 0,31 „ C . .	0,73	0,70	0,66	0,62	0,58	0,54	0,49	0,44
	1,50	1,45	1,45	1,40	1,35	1,26	1,20	1,20
29,15 „ Ni, 0,18 „ C . .	0,78	0,70	0,63	0,59	0,55	0,51	0,47	0,44
	1,80	1,80	1,75	1,60	1,50	1,45	1,45	1,55
29,9 „ Ni, 0,18 „ C . .	0,73	0,67	0,61	0,56	0,52	0,48	0,43	0,40
	1,50	1,45	1,35	1,20	1,00	0,95	0,92	0,86
35,2 „ Ni, 0,13 „ C . .	1,80	1,50	1,25	0,95	0,67	0,57	0,49	0,42
44,6 „ Ni, 0,04 „ C . .	3,35	2,95	2,60	2,20	1,85	1,45	1,10	0,85
50,3 „ Ni, 0,05 „ C . .	2,70	2,40	2,40	2,25	2,05	1,80	1,55	1,40
56,5 „ Ni, 0,06 „ C . .	2,95	2,75	2,50	2,35	2,20	2,00	1,90	1.72
65,0 „ Ni, 0,03 „ C . .	2,80	2,85	2,90	2,70	2,65	2,40	2,10	1,95
73,8 „ Ni, 0,01 „ C . .	3,70	3,50	3,10	2,95	2,70	2,45	2,20	2,15
85,35 „ Ni, 0,03 „ C . .	3,75	3,45	3,15	2,85	2,60	2,45	2,35	2,25
98,17 „ Ni, 0,06 „ C . .	4,30	3,70	3,40	3,25	3,20	3,15	3,40	2,55

der Umwandlung hört der erste Teil der widerstandssteigernden Wirkung auf, wodurch die genannte Richtungsänderung der Kurven hervorgerufen wird. Diese Richtungsänderung erfolgt jedoch nicht plötzlich in einem Knickpunkt, sondern allmählich unter Überschreitung eines Wendepunktes.

In ähnlicher Weise findet auch bei der Rückumwandlung eine Richtungsänderung der Kurve unter Passieren eines Wendepunktes statt. Doch verteilt sich diese hier auf einen viel größeren Temperaturbereich. Es ist daraus zu schließen, daß bei der Erhitzung die Umwandlungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur immer größer wird, während umgekehrt beim Abkühlen die Rückumwandlung sich mit fallender Temperatur immer mehr verlangsamt. Diese Erscheinung, welche sogleich noch

emperaturkoeffizienten).

50°	500°	550°	600°	650°	700°	750°	800°	850°	900°	950°	1000°
.65	2,50	2,35	2,20	2,10	2,15	2,75	0,93	0,60	0,43	0,30	0,25
.90 .70	2,00 1,70	2,31 1,65	5,10 1,60	0,90 2,00	0,45 2,60	0,35 1,80	0,30	0,29	0,29	0,25	0,22
.40 .50	0,61 1,45	0,45 1,50	0,42 1,60	0,41 2,30	0,40 3,60	0,39	0,37	0,34	0,30	0,28	0,26
,70 .35	0,58 1,30	0,50 1,40	0,44 1,70	0,39 7,90	0,35 0,40	0,33	0,31	0,29	0,27	0,26	0,26
,50 .50	0,47 1,75	0,46 2,05	0,44 2,50	0,40 0,65	0,36	0,31	0,28	0,26	0,25	0,24	0,23
.50 .40	0,48 1,45	0,42 2,00	0,38 0,76	0,35	0,31	0,30	0,30	0,29	0,29	0,28	0,28
.41 .30	0,37 1,45	0,34 5,30	0,31	0,29	0,27	0,24	0,22	0,19	0,17	0,16	0,15
.39 1,85	0,36 2,00	0,33 4,50	0,30 0,72	0,29	0,28	0,26	0,24	0,22	0,20	0,19	0,18
.37 1,70	0,34 3,30	0,35	0,33	0,29	0,26	0,25	0,23	0,22	0,22	0,21	0,21
.39 1,90	0,36 2,15	0,34 0,40	0,32	0,29	0,26	0,24	0,23	0,21	0,20	0,18	0,16
.36 2,70	0,34 0,89	0,30	0,26	0,24	0,23	0,22	0,22	0,21	0,21	0,20	0,20
.33	0,30	0,27	0,25	0,23	0,21	0,20	0,20	0,19	0,19	0,18	0,18
.41	0,28	0,24	0,22	0,22	0,22	0,21	0,20	0,20	0,20	0,19	0,19
.94	0,47	0,30	0,25	0,20	0,17	0,17	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15
1,35	1,10	0,70	0,20	0,18	0,17	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16	0,16
,70	1,65	1,75	0,60	0,28	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16
.10	2,20	2,35	0,50	0,26	0,21	0,20	0,20	0,19	0,19	0,18	0,18
.65	1,90	0,95	0,62	0,52	0,44	0,41	0,39	0,38	0,38	0,37	0,37
.90	0,83	0,80	0,77	0,74	0,72	0,69	0,65	0,62	0,59	0,57	0,55

näher besprochen werden soll, entspricht dem allgemeinen Gesetz, daß alle Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigender Temperatur zunehmen, womit es auch zusammenhängt, daß Überhitzungen viel seltener beobachtet werden als Unterkühlungen.

Auffallend ist die bei allen irreversiblen Stählen auftretende Verschiedenheit beim Beginn der Umwandlung einerseits und der Rückumwandlung andererseits. Während der Beginn der Umwandlung in den Kurven überhaupt nicht zu erkennen ist, treten beim Einsetzen der Rückumwandlung ausgesprochene Knickstellen in den Kurven auf. Dieser Unterschied kann nur so gedeutet werden, daß die Umwandlung allmählich, die Rückumwandlung plötzlich einsetzt. Die nächstliegende und natürlichste Erklärung für diesen plötzlichen Eintritt der Rückumwandlung dürfte wohl

darin zu suchen sein, daß hier ein labiler Zustand plötzlich aufgehoben wird, d. h. daß die irreversiblen Stähle sich bei der Abkühlung unterkühlen. Wenn man diese Annahme macht, ist allerdings noch zu erklären, warum die Stähle, nachdem die Umwandlung einmal eingeleitet ist, nicht sofort bei gleichbleibender Temperatur oder sogar unter Rekaleszenzerscheinung restlos in den ihrem augenblicklichen Wärmeinhalt entsprechenden stabilen Zustand übergehen, was nach der Analogie mit anderen Unterkühlungserscheinungen zu erwarten wäre. Das würde bedeuten, daß die Widerstandskurven beim Beginn der Rückumwandlung nicht nur einen Knick, sondern sogar eine Unstetigkeit aufweisen müßten. Daß dies nicht der Fall ist, kann nun erklärt werden durch die weitere Annahme einer der Reibung vergleichbaren mit fallender Temperatur größer (mit steigender kleiner) werdenden „Bremskraft“, welche das Material hindert, den stabilen Zustand anzunehmen. Die Annahme einer derartigen Kraft ist nicht neu. In den meisten Theorien, die zur Erklärung der Härte ersonnen wurden, spielt sie eine wesentliche Rolle. Darüber, wie man sich die Wirkung jener Kraft im einzelnen vorzustellen hat, ist nichts Sicheres bekannt. Es bleibe also dahingestellt, ob diese Wirkung darin besteht, daß die Atome teilweise verhindert werden, sich zu dem stabilen Raumgitter des α-Zustandes zusammenzufügen oder ob, wie

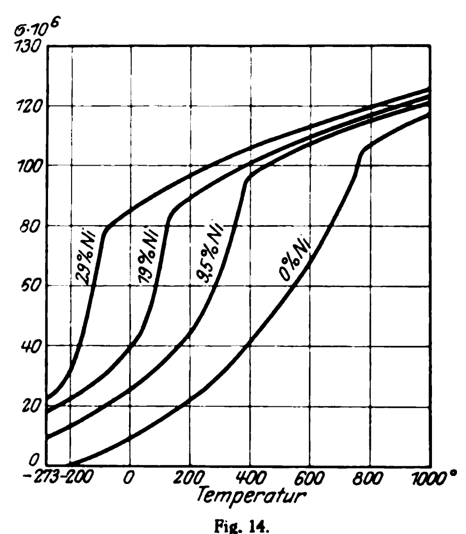


Fig. 14.

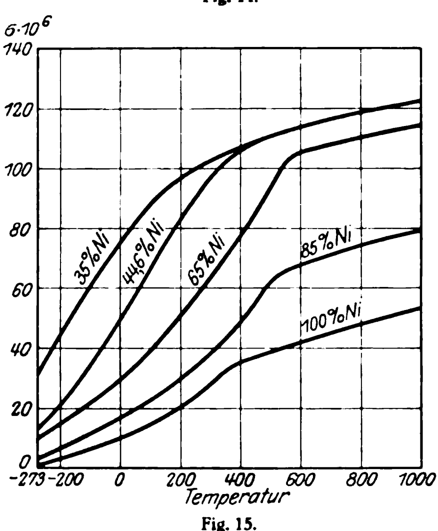


Fig. 15.

Maurer[1]) annimmt, „die aus den γ-Eisenteilchen entstehenden α-Eisenteilchen durch das von dem Härtungskohlenstoff geschaffene größere Volumen gezwungen werden, gegenüber ihrem normalen ein größeres Volumen anzunehmen“. Jedenfalls aber befindet sich das Material nach dem Einsetzen der Rückumwandlung in einem Spannungszustand, der die Ursache seiner Härte ist und durch vorübergehendes Erwärmen (auf Temperaturen unterhalb des Wiederbeginns der Umwandlung) teilweise aufgehoben werden kann. Charakteristisch für diesen Spannungszustand ist außer der Härte das Auftreten des Gefügebestandteils „Martensit“ in den mikroskopischen Bildern geätzter Schliffe des Materials[2])[3]). Hoher Kohlenstoffgehalt verstärkt diesen Spannungszustand, wie die Widerstandskurven der von mir untersuchten kohlenstoffreichen Stähle zeigen. Dies kommt am deutlichsten zur Erscheinung bei dem Stahl mit 9,55 Proz. Ni und 0,59 Proz. C, der nach dem langsamen Abkühlen von 800° auf der Drehbank nicht bearbeitet werden konnte, nach abermaligen Ausglühen bei 500° dagegen seine Härte verloren hatte und gleichzeitig einen erheblich geringeren spezifischen Widerstand aufwies als vorher, der allerdings immer noch wesentlich höher war als der spezifische Widerstand des kohlenstoffarmen Stahles mit annähernd gleichem Nickelgehalt (Fig. 8 u. 9). In Übereinstimmung damit zeigte der 27,7 proz. Stahl mit 0,31 Proz. C nach der Behandlung mit flüssiger Luft trotz seines niedrigeren Nickelgehalts höheren spezifischen Widerstand als der 29,15 proz. Stahl nach der gleichen Behandlung. Auch war bei diesem Stahl die Anlaßwirkung durch das Erhitzen auf 300° nach Behandlung mit flüssiger Luft besonders stark.

Damit wäre also gleichzeitig das Herausfallen der spezifischen Widerstände der kohlenstoffreichen Stähle aus der Reihe der übrigen und die Anlaßerscheinungen erklärt. Ein grundsätzlicher Unterschied gegen die Vorgänge beim Härten und Anlassen gewöhnlicher Kohlenstoffstähle scheint nicht zu bestehen. Bei letzteren ist nur eine besonders hohe Abkühlungsgeschwindigkeit erforderlich, damit die hypothetische Bremskraft groß genug wird, ehe der stabile Zustand erreicht ist.

b) Die reversiblen Stähle. Bei den reversiblen Stählen sind die magnetischen Umwandlungen, soweit sie oberhalb von 300° stattfinden, ebenfalls durch Richtungsänderungen der Widerstandstemperaturkurven zu erkennen, und zwar werden diese mit zunehmendem Nickelgehalt

---

[1]) Ed. Maurer, Mitt. aus d. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenf. 1, 39, 1920.

[2]) D. u. H. Hanson, a. a. O.

[3]) Guillet, Les aciers spéciaux. Paris 1904.

immer deutlicher, was sich besonders gut an den Kurven der (auf t^0 bezogenen) Temperaturkoeffizienten verfolgen läßt. Bei 35,2 und 44,6 Proz. Ni ist an diesen Kurven in der Gegend der Umwandlungstemperatur nur eine stärkere Krümmung zu bemerken; bei 50 und 56 Proz. schon ein ausgesprochener Knick, bei 65 Proz. tritt zum erstenmal ein schwaches Maximum auf, das nun mit zunehmendem Nickelgehalt immer stärker wird und beim reinen Nickel am größten ist. In den Widerstandskurven bilden sich mit zunehmendem Ni-Gehalt unterhalb der Knickpunkte Stellen starker Aufwärtskrümmung aus, welche unmittelbar von Wendepunkten gefolgt werden und den Beginn der Umwandlung anzuzeigen scheinen.

Davon, daß auch die reversible Umwandlung bei Erwärmung und Abkühlung nicht bei der gleichen Temperatur eintritt, zeigen die Kurven teils gar nichts, teils nur schwache Andeutungen. Die bei den Stählen mit 56,5, 65 und 73,8 Proz. Ni zu beobachtenden Abweichungen zwischen Abkühlungs- und Erwärmungskurven, welche hierauf schließen lassen könnten, gehen kaum über die möglichen Beobachtungsfehler hinaus. Da Osmond und auch Ruer und Schüz bei ihren magnetometrischen Messungen deutliche Abweichungen in den Temperaturen des Umwandlungsbeginns beim Erwärmen und Abkühlen fanden, scheint demnach die Widerstandsmessung als Methode zur Bestimmung der Umwandlungspunkte hier weniger empfindlich zu sein, als die Beobachtung der magnetischen Eigenschaften.

C. Die Umwandlungstemperaturen.

In Tabelle 59 sind die Umwandlungstemperaturen der verschiedenen Stähle zusammengestellt, und in Fig. 16 als Funktion des Ni-Gehalts graphisch dargestellt.

Tabelle 59.

	Erhitzung	Abkühlung			Erhitzung und Abkühlung
		Beginn	Ende		
0 Proz. Ni, 0 Proz. C	770°	770°	770°	35,2 Proz. Ni	—
5,5 „ Ni, 0,09 „ C	765	630	350	44,6 „ Ni	400°
9,5 „ Ni, 0,12 „ C	715	490	150	50,3 „ Ni	485
9,55 „ Ni, 0.59 „ C	680	—	— 100	56,5 „ Ni	545
14,7 „ Ni, 0,06 „ C	660	250	20	65,0 „ Ni	600
19,2 „ Ni, 0,03 „ C	615	135	— 50	73,8 „ Ni	590
24,5 „ Ni, 0.16 „ C	575	0 ?	< − 185	85,3 „ Ni	500
25,0 „ Ni, 0,07 „ C	620	100	— 150	98,17 „ Ni	345
27,7 „ Ni, 0,31 „ C	555	— 80	< − 200		
29,15 „ Ni, 0,18 „ C	550	— 80	< − 200		
29,9 „ Ni, 0,18 „ C	555	— 80	< − 200		

a) Bei geringem Kohlenstoffgehalt. In Fig. 17 sind für die irreversiblen Stähle die von Osmond[1]) und von Ruer und Schüz[2]) durch magnetische Messungen, von D. und H. Hanson[3]) durch thermische Analyse und von mir durch Widerstandsmessungen gefundenen Umwandlungstemperaturen (Beendigung der Umwandlung und Beginn der Rückumwandlung) eingetragen. Interessant ist besonders die untere Kurve, welche den Umwandlungsbeginn bei der Abkühlung darstellt. Die Werte von Osmond liegen am niedrigsten, die meinigen sämtlich etwas höher und am höchsten die von D. und H. Hanson, die mit besonders eingerichteten Öfen und durch Benutzung selbstregistrierender Instrumente ihre Versuche über mehrere Tage ausdehnen konnten. Der Grund der Abweichungen liegt offenbar in erster Linie in den verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten. Die besonders tiefe Lage der Osmondschen Werte ist durch die hohen Kohlenstoff- und Mangangehalte seiner Proben verursacht. Die thermischen Messungen von Hanson zeigen bei niedrigen Nickelgehalten (1 und 1,5 Proz.) sowohl die γ, α-Umwandlung, als auch den Beginn des Magnetischwerdens, die von 2 Proz. Ni an zusammenfallen. Bei niedrigen Nickelgehalten leistet also die thermische Analyse als Methode zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen mehr als die Widerstandsmessung. Umgekehrt ist es bei 25 und 30 Proz. Ni, wo die thermische Analyse versagt, während die Widerstandskurven bei 110 bzw. bei — 80 bis — 90° durch ihren starken Abfall die Umwandlung anzeigen. D. und H. Hanson erhielten aus ihren (allerdings unzuverlässigen) Widerstandsbeobachtungen bei Abkühlung in 48 Stunden den Beginn der irreversiblen Umwandlung eines 30 proz. Stahls schon bei — 25°.

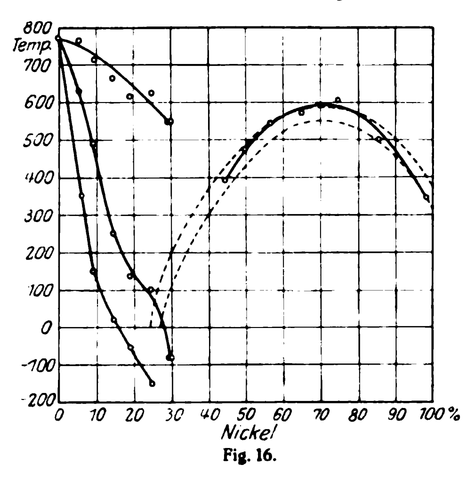


Fig. 16.

Bedeutend geringer sind die Abweichungen zwischen den von den drei Beobachtern gefundenen Temperaturen für die Beendigung der Umwandlung bei der Erhitzung. Dies deutet wieder darauf hin, daß die

[1]) Osmond, a. a. O.
[2]) Ruer und Schüz, a. a. O.
[3]) D. und H. Hanson, a. a. O.

während der Umwandlung bei der Erhitzung durchlaufenen Zustände dem stabilen Gleichgewicht nahekommen.

b) Bei hohem C-Gehalt. Auch der Kohlenstoffgehalt ist von Einfluß auf die Lage der Umwandlungstemperaturen, und zwar drückt der Kohlenstoff diese Temperaturen herab. Dies zeigt der 9,55 proz. Stahl mit 0,59 Proz. Kohlenstoff, dessen Umwandlung bei der Erwärmung schon bei 675° beendigt ist, während dies bei dem 9,5 proz. Stahl mit 0,12 Proz. C erst bei 710° der Fall ist. Ebenso hat der 27,7 proz. Stahl mit 0,31 Proz. C trotz seines niedrigeren Nickelgehalts die Umwandlung bereits bei der gleichen Temperatur (550°) beendet wie der 29,15 proz. Stahl.

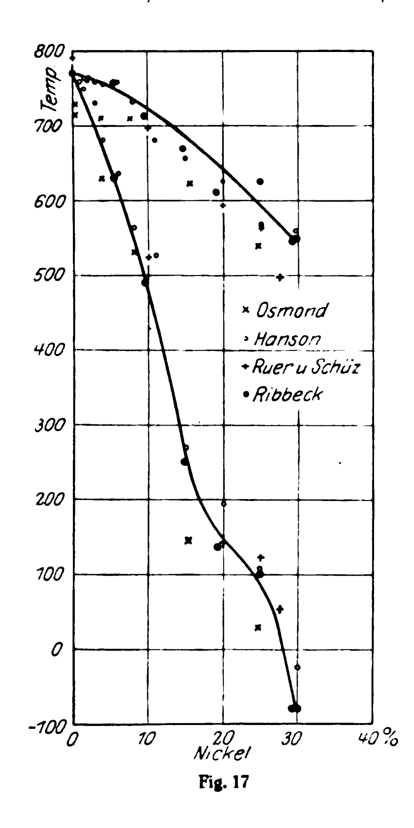


Fig. 17

Die Wirkung des Kohlenstoffgehalts auf den Verlauf der Umwandlung der irreversiblen Stähle bei der Abkühlung besteht, wie bereits erwähnt, in erster Linie in einer Verstärkung der die Herstellung des stabilen Zustands hindernden Bremskraft. Hierdurch wird z.B. bei dem Stahl mit 9,55 Proz. Ni und 0,59 Proz. C und den mit 24,5 Proz. Ni und 0,16 Proz. C verursacht, daß die Rückumwandlung gleich von Anfang an so langsam verläuft, daß ihr Beginn nicht mehr in der Widerstandskurve durch einen Knick zu erkennen ist. Aus diesem Grunde konnte nicht festgestellt werden, wie stark der Beginn der Rückumwandlung durch den Kohlenstoff herabgedrückt wird. Darauf, daß eine Herabsetzung dieser Temperatur stattfindet, läßt der 24,5 proz. Stahl schließen, der nach dem Ausglühen bei 900° und langsamer Abkühlung nicht vom Magneten angezogen wurde, während der 25 proz. Stahl trotz seines höheren Nickelgehalts magnetisch war und den niedrigeren spezifischen Widerstand hatte. Ähnliche Unregelmäßigkeiten sind in der Gegend von 25 Proz. Ni auch von früheren Beobachtern gefunden worden (siehe auch Tabelle 1). Sie erklären sich einfach dadurch, daß die Umwandlung

der Stähle infolge verschiedener Reinheit und verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeit bald etwas über, bald etwas unter der Zimmertemperatur beginnt, und die Stähle sich infolgedessen bei dieser Temperatur in verschiedenen Umwandlungsstadien befinden.

Die Temperaturen der reversiblen Umwandlung wurden, soweit sie überhaupt in den Widerstandskurven erkennbar waren, in guter Übereinstimmung mit den älteren Messungen gefunden. Dies zeigen die in Fig. 16 punktiert mit eingezeichneten Kurven von Osmond. Auch mit den thermischen Messungen von D. und H. Hanson besteht gute Übereinstimmung.

D. Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands vom Nickelgehalt.

In den Fig. 18 und 19 ist die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands der Stähle vom Nickelgehalt bei verschiedenen Temperaturen graphisch dargestellt, und zwar enthält Fig. 18 die bei der Abkühlung

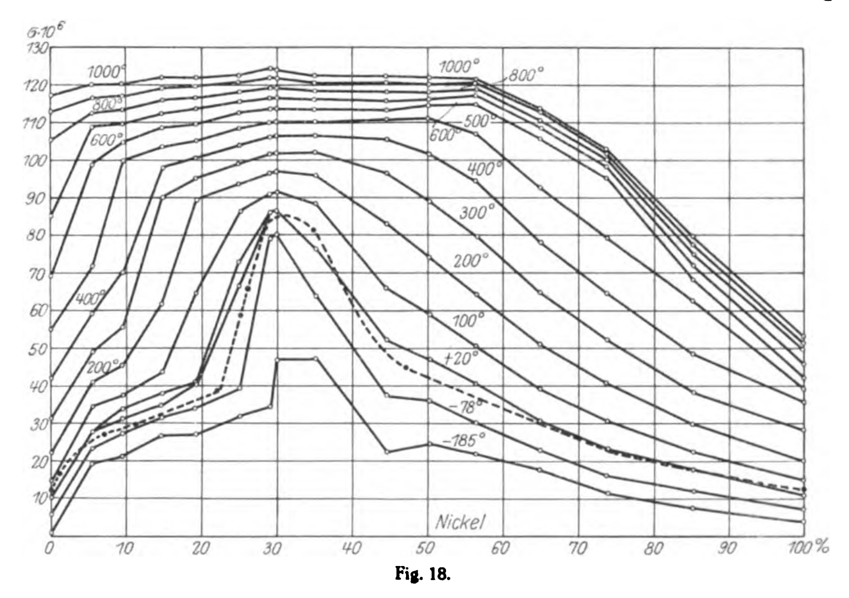


Fig. 18.

von hohen Temperaturen gemessenen Werte, Fig. 19 die bei der Erwärmung nach Behandlung mit flüssiger Luft gemessenen. Die in Fig. 18 punktiert mit eingezeichnete Kurve zeigt die von Burgess und Aston bei 20° gefundenen Werte. Die Übereinstimmung mit den von mir gefundenen Werten ist auf der Seite der reversiblen Stähle gut, auf der Seite der

irreversiblen Stähle kommen etwas größere Abweichungen vor, da meine Stähle nach den Messungen bei hohen Temperaturen nicht wieder ihre ursprünglichen spezifischen Widerstände annahmen, sondern etwas höhere Werte, die hier als oberer Kurvenast eingezeichnet sind. Besser wird die Annäherung, wenn die Ausgangswerte, die den unteren Kurvenast bilden, zum Vergleich herangezogen werden.

Die in Fig. 18 und 19 gezeichneten Isothermen des spezifischen Widerstands haben oberhalb der höchsten vorkommenden Umwandlungstemperatur (770°) überall die für eine lückenlose Mischkristallreihe

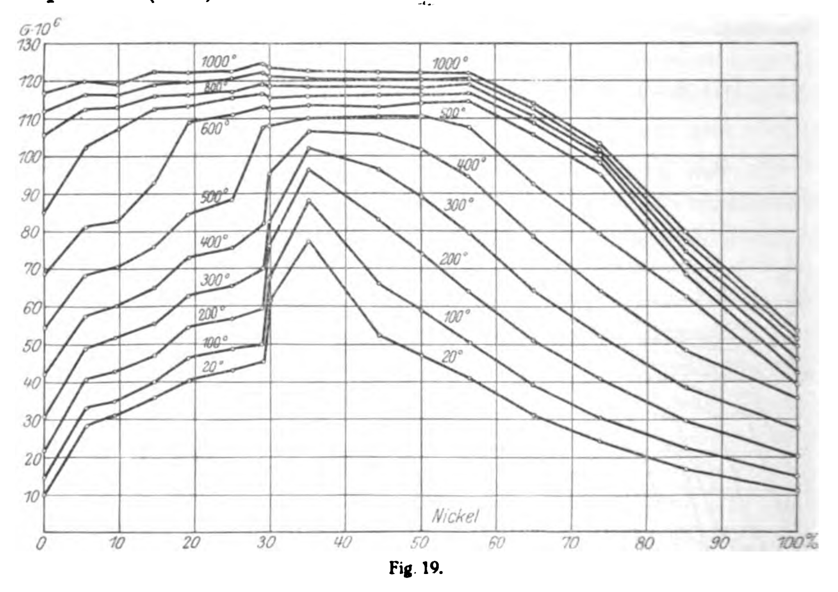


Fig. 19.

charackteristische nach oben konvexe Gestalt[1]). Bei 300° und tieferen Temperaturen zeigt sich in der Gegend von 5 Proz. Ni eine starke Richtungsänderung in den Isothermen. Das deutet darauf hin, daß in dieser Gegend die Sättigungsgrenze der bei niedrigen Nickelgehalten unterhalb der Temperatur der Umwandlungsbeendigung allein vorhandenen α-Mischkristalle liegt. Diese Sättigungskonzentration wird von D. und H. Hanson nach mikroskopischen Gefügebeobachtungen zu 9 Proz. angegeben, während die in den Meteoreisen auftretenden Kamazitkristalle nicht mehr als 7 Proz. Ni enthalten.

Der erneute scharfe Anstieg der Widerstandsisotherme bei 25 Proz. Ni zeigt den Übergang zu den instabilen γ-Mischkristallen an.

[1]) Guertler, Metallographie, Bd. II, 2. Teil, S. 257.

Der Verlauf der Widerstandskurve für 20° bestätigt im großen und ganzen die Angaben von Guillet[1]). Dieser findet bei an der Luft gekühlten kohlenstoffarmen Stählen mit bis zu 10 Proz. Ni „Perlit“ [2]), von 13 bis zu 25 Proz. Ni „Martensit“ und bei mehr als 29 Proz. Ni „Polyedrische Struktur“, d. h. γ-Mischkristalle, zwischen diesen drei Konzentrationsbereichen „Übergangsstrukturen“. Bei höheren Kohlenstoffgehalten verschieben sich die Grenzen sämtlich zu niedrigeren Nickelgehalten. Ein bis ins einzelne gehender Vergleich ist wegen der hohen Abkühlungsgeschwindigkeit der Guilletschen Stähle nicht möglich. Immerhin läßt auch die Widerstandskurve auf Änderungen im Aufbau der Stähle zwischen 5 und 10 Proz. Ni und zwischen 25 und 29 Proz. Ni schließen. Auch die von Guillet gefundene Eigenschaft des Kohlenstoffs, die Grenze der polyedrischen Stähle zu niedrigeren Nickelgehalten zu verschieben, stimmt mit meinen Beobachtungen an dem 27,7 proz. Stahl mit 0,31 Proz. C überein.

In diesem Zusammenhang möge noch erwähnt werden, was aus meinen Versuchen über die Ausdehnung des Konzentrationsbereiches hervorgeht, in dem die irreversible Umwandlung noch möglich ist. Es handelt sich hier darum, ob der 35 proz. Stahl die irreversible Umwandlung noch durchmachen kann oder nicht. Diese Frage muß nach dem Verlauf der Widerstandskurve dieses Stahls bei tiefen Temperaturen wahrscheinlich in verneinendem Sinne beantwortet werden. Bei 20° hat der Stahl einen nur wenig geringeren spezifischen Widerstand als der benachbarte 29,9 proz., doch macht der wesentlich größere Temperaturkoeffizient schon wahrscheinlich, daß bei den beiden Stählen verschiedene Verhältnisse vorliegen. Bei — 78° ist der Unterschied in den spezifischen Widerständen ganz erheblich größer geworden, während er bei — 186° durch die inzwischen eingetretene irreversible Umwandlung des 29,9 proz. Stahls wieder verschwunden ist. Bei dem steilen Verlauf der Kurve bei — 185° ist ein Knick unterhalb dieser Temperatur wenig wahrscheinlich. Absolut sichere Schlüsse lassen sich allerdings aus der Widerstandskurve allein nicht ziehen. Eine Aufklärung der Sache wäre vielleicht von der Anwendung von Heliumtemperaturen zu erwarten. Versuche, die irreversible Umwandlung des 35,2 proz. Stahls durch Kaltbearbeitung (Recken in einer

1) Guillet, a. a. O. S. 4.

2) Als „Perlit“ wird bei den gewöhnlichen Kohlenstoffstählen das Eutektoid aus reinem Eisen und dem Eisencarbid Fe_3C bezeichnet. Der in den Nickelstählen vorkommende Perlit enthält neben dem Eisencarbid α-Mischkristalle aus Eisen und Nickel. Diese würden bei gänzlicher Abwesenheit von Kohlenstoff allein vorhanden sein.

Zerreißmaschine) und nachfolgende Behandlung mit flüssiger Luft zu erzwingen, scheiterten daran, daß die Probe schon bei verhältnismäßig geringer Belastung an einer der Bohrungen für die Galvanometerdrähte zerriß. Der spezifische Widerstand wurde nach dieser Behandlung nur sehr wenig niedriger gefunden als vorher.

3. Die Wirkung des Abschreckens und des Anlassens (auf verschiedene Temperaturen) auf die irreversiblen Stähle.

Um über das Verhalten der irreversiblen Stähle ein noch klareres Bild zu gewinnen, wurden geeignete Proben dieser Stähle zunächst von 900° in Wasser abgeschreckt und darauf auf steigende Temperaturen angelassen. Tabelle 60 enthält die Ergebnisse dieser Versuche.

Tabelle 60.

Nickelgehalt Proz.	σ geglüht	σ abgeschreckt	σ angelassen auf 300°	400°	500°	600°	700°
5,5	28,7	29,9	28,7	28,4	28,3	27,9	29,1
9,5	31,2	32,6	31,2	30,8	30,7	31,6	33,1
14,7	35,1	35,8	34,2	34,0	33,8	36,4	
24,5	79,3	78,0	78,2	78,2	78,6	79,1	
0,16 C							
25	69,2	58,4	57,3	57,0	62,3·	78,4	
0,07 C							
27,7	84,9	85,0	84,9	85,1	85,1	85,1	
0,31 C							
29,15	85,6	84,6	84,5	84,5	84,5	84,9	

Was zunächst die Wirkung des Abschreckens betrifft, so ergibt sich eine vollkommene Bestätigung der Ergebnisse von Portevin[1]), der bei niedrigem Kohlenstoffgehalt bis zu 20 Proz. Ni Erhöhung, bei 25 Proz. und mehr Erniedrigung des spezifischen Widerstandes fand. Ersteres bestätigt, daß erhöhte Abkühlungsgeschwindigkeit nach dem Beginn der Rückumwandlung die Herstellung des stabilen Zustandes erschwert, letzteres, das von Dumas[2]) gefundene Resultat, daß das Abschrecken die Umwandlungstemperaturen heraufsetzt, steht aber im Widerspruch mit dem Verhalten des 25 proz. Stahles beim schnellen Abkühlen von hohen Temperaturen (Tabelle 28) und mit den von D. und H. Hanson bei besonders langsamer Abkühlung gefundenen hohen Umwandlungstemperaturen. Zur Erklärung muß angenommen werden, daß die Erhöhung

[1]) A. Portevin, a. a. O.
[2]) M. L. Dumas, a. a. O.

der Abkühlungsgeschwindigkeit nur bis zu einem gewissen Betrage die γ, α-Umwandlung unterdrückt, darüber hinaus aber im Gegenteil als Anreiz dazu wirkt.

Die Anlaßversuche zeigen, daß das Anlassen nach dem Beginn der Rückumwandlung (5,5 9,5 14,7 25 Proz. Ni) das Material dem stabilen Zustand immer mehr annähert, und zwar um so stärker, je höher die Anlaßtemperatur gewählt wird. Selbstverständlich gilt dies nur, solange die Temperatur des Umwandlungsbeginns nicht überschritten wird, wie die plötzlichen Widerstandserhöhungen nach dem Anlassen auf 700°, 600° und 500° zeigen. Im Widerspruch hierzu steht nur, daß diese plötzliche Widerstandserhöhung bei dem 29,15 proz. Stahl erst bei 600° statt, wie zu erwarten wäre, bei 500° eintritt.

Bei dem Stahl mit 27,7 Proz. Ni und 0,31 Proz. C bewirkt weder das Abschrecken noch das Anlassen eine wesentliche Änderung des spezifischen Widerstandes.

III. Zusammenfassung.

1. Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes der Nickelstähle von der Temperatur wird zwischen den Temperaturen −185° und +1000° untersucht. Die dazu benutzten Apparate und Meßmethoden werden beschrieben.

2. Auf Grund des Verlaufs der Widerstandstemperaturkurven wird die Irreversibilität der Stähle mit Nickelgehalten bis zu 30 Proz. auf Unterkühlung bei der Abkühlung dieser Stähle zurückgeführt.

3. Die Resultate früherer Beobachter, daß erhöhte Abkühlungsgeschwindigkeit und erhöhter Kohlenstoffgehalt die α, γ-Umwandlung der irreversiblen Nickelstähle verzögert, werden bestätigt.

4. Die Umwandlungstemperaturen werden aus den Widerstandstemperaturkurven ermittelt und mit den von anderen Beobachtern nach anderen Methoden gemessenen verglichen. Die Abweichungen werden erklärt.

5. Bei den reversiblen Stählen ist die Aufnahme der Widerstandstemperaturkurven als Methode zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen weniger empfindlich als die magnetometrische Methode.

6. Die Änderungen des spezifischen Widerstandes mit wachsendem Nickelgehalt werden in Beziehung gebracht mit den von anderen Beobachtern festgestellten Gefügeänderungen.

7. Die Widerstandstemperaturkurve eines Stahls mit 35,2 Proz. Ni läßt darauf schließen, daß bei diesem Stahl die irreversible Umwandlung nicht mehr stattfinden kann.

8. Es wird bestätigt, daß Abschrecken die Temperatur der $\alpha.\gamma$-Umwandlung heraufsetzt.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt in den Jahren 1924 und 1925 in der Versuchsanstalt der Firma Friedr. Krupp A.-G. in Essen. Dem damaligen Leiter der physikalischen Abteilung, Herrn Professor Würschmidt verdanke ich die Anregung dazu. Ich bin ihm für das fortdauernde Interesse, das er dem Fortschreiten der Arbeit stets entgegenbrachte, und für viele wertvolle Ratschläge zu wärmstem Dank verpflichtet und möchte diesem auch an dieser Stelle Ausdruck geben. Auch dem damaligen Vorstand der Versuchsanstalt, Herrn Professor Dr. Maurer, der mir in liebenswürdiger Weise die Erlaubnis zur Benutzung der Einrichtungen der Versuchsanstalt erteilte, bin ich zu wärmstem Dank verpflichtet. Endlich sei auch an dieser Stelle Herrn Dr. Stäblein, dessen experimenteller Erfahrung ich manchen wertvollen Ratschlag verdanke, herzlichst gedankt.

Präzisionsmessungen in der *L*-Serie der Elemente Wolfram bis Uran.

Von **Einar Friman** in Upsala.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. September 1926.)

Mit einem neuen Präzisions-Tubusspektrometer von Siegbahn und Larsson sind die stärksten L-Linien (α_1, β_1, β_2, γ_1) — an Wolfram auch die Mehrzahl der schwachen — ausgemessen worden. Insgesamt wurden zehn Elemente untersucht.

Einleitung. Die L-Serie der schwereren Elemente wurde seinerzeit von Coster[1]) ziemlich vollständig ausgemessen. Allerdings sind diese Messungen jetzt veraltet und stehen nicht auf der Höhe der mit den neueren Präzisionsspektrometern erreichbaren Genauigkeit. Es schien daher wünschenswert, mit Hilfe des Präzisions-Tubusspektrometers von Siegbahn und Larsson[2]) die stärksten Linienreihen von neuem auszumessen. Die hier erhaltene Meßgenauigkeit dürfte die ältere um etwa eine Zehnerpotenz übertreffen. Indessen darf nicht vergessen werden daß die früheren Messungen genügend genau waren, um die für die ganze Röntgenspektroskopie wichtige Frage betreffend das Niveauschema vollständig zu klären, wie dies Coster auf Grund der oben erwähnten älteren Messungen gelungen ist. Für eine Reihe noch offener Fragen ist aber eine höhere Meßgenauigkeit erwünscht.

Nur über das L-Spektrum von Wolfram liegt eine Mehrzahl Präzisionsuntersuchungen vor[3]), die im allgemeinen nach der photographischen Methode ausgeführt sind[4]). Eine Zusammenstellung sämtlicher Meßresultate findet man in Siegbahn, The Spectroscopy of X-rays, S. 114, 1925. Die Übereinstimmung ist — besonders bei Siegbahn, Duane und Crofutt — ziemlich gut (im allgemeinen auf 2 bis 3 Zehntel X-E.).

Die oben erwähnten systematischen Präzisionsmessungen im Gebiet Os bis U von Coster umfaßten neun Elemente. Rogers[5]) hat gleich-

---

[1]) D. Coster, ZS. f. Phys. 4, 178, 1921.

[2]) A. Larsson, Phil. Mag. 1926 (im Druck).

[3]) A. H. Compton, Phys. Rev. **7**, 646, 1916; E. Dersham, Phys. Rev. **11**, 461, 1918; M. Siegbahn, Phys. ZS. **20**, 533, 1919; O. B. Overn, Phys. Rev. **14**, 137, 1919; W. Duane und R. A. Pattersson, Phys. Rev. **16**, 526, 1920; J. S. Rogers, Proc. Cambr. Phil. Soc. **21**, 430, 1923; Ch. B. Crofutt, Phys. Rev. **24**, 9, 1924.

[4]) Compton ebenso wie Duane und Pattersson haben die Ionisationsmethode benutzt.

[5]) J. S. Rogers, l. c.

zeitig mit W auch das Pt-Spektrum gemessen. Seine Resultate stimmen sehr gut mit denen von Coster überein.

Nachdem die hier dargelegten Messungen schon abgeschlossen waren, erschien eine Arbeit von Schrör[1]), in welcher die L-Serie einer Anzahl der hier gemessenen Elemente nach der Seemannschen Methode ausgewertet wurde. Da aber bei der letztgenannten Methode grundsätzlich die langwellige Kante der Spektrallinie gemessen wird, sind die Schrörschen Messungen mit den hier gegebenen, welche sich (wie in der gewöhnlichen Spektroskopie üblich) auf die Lage der Intensitätsmaxima der Spektrallinien beziehen, nicht direkt vergleichbar[2]).

Beschreibung der Apparatur. Die vorliegenden Messungen wurden, wie erwähnt, mit einem neuen Tubusspektrometer von Siegbahn und Larsson ausgeführt. Das Instrument ist von Larsson in Philosophical Magazine[3]) ausführlich beschrieben worden. Fig. 1 zeigt eine Photographie des Spektrometers. Das Stativ A ruht auf drei Schrauben und ist mit einer in ganze Grade geteilten Skale B versehen. In der Mitte des Stativs befindet sich eine zylindrische Ausbohrung, in die eine Stahlachse gut paßt. Mit dieser Achse sind der Tubushalter C mit dem Tubus D, die Mikroskope mit den Schutzkappen EE und der Skalenschutz F fest verbunden. Der obere Teil der Stahlachse ist konisch geschliffen. Auf ihm paßt genau ein Konus, an dem die Präzisionsskale nebst einem Ringe G mit Steuerradkreuz befestigt sind. Dieser Konus ist auch auswendig konisch geschliffen und trägt einen neuen Konus H, auf dem der doppelte Kristalltisch I mittels einer amerikanischen Zange K befestigt ist. Die Zange ermöglicht die Höhe des auf dem Tische angebrachten Kristalls zu verändern, und mit Hilfe der zwei Mikrometerschrauben L_1 und L_2 kann der Kristall in zwei gegeneinander senkrechten Richtungen verschoben werden. Weiter kann man mit der Schraube M die Neigung des Kristalls beliebig ändern. Der Konus H ist unten mit einer Skale versehen, deren Index an dem Ringe G befestigt ist. Das System Tubus, Mikroskope, Präzisionsskale und Kristall ist also (auf Kugellagern ruhend) um die Stahlachse drehbar. Mit dem Schloß-

---

[1]) J. Schrör, Ann. d. Phys. 80, 297, 1926.

[2]) Bei der K-Serie, wo die Linienbreite zu vernachlässigen ist, geben beide Meßmethoden, wie von Schrör gezeigt wird, übereinstimmende Werte. Eine Schätzung der Linienbreite, die bei der L-Serie nicht mehr vernachlässigt werden kann, ergab eine Korrektion von der von Schrör gefundenen Größenordnung. Doch kann hier nicht für die verschiedenen Linien ein gemeinsamer Korrektionswert erwartet werden.

[3]) Im Druck.

mechanismus N wird das System an dem Stativ arretiert. N ist mit einem Index versehen, der die Lage auf der Skale B angibt. Durch Drehen des Innenkonus (mit Hilfe des Radkreuzes) kann man die Präzisionsskale (und den Kristall) gegen die Mikroskope verschieben. Die Skale kann mit der Schraube O festgestellt werden. Die Schraube P erlaubt dann kleine Verschiebungen der Skale. Endlich kann man durch Drehen des Konus H den Kristall gegen die Skale verschieben.

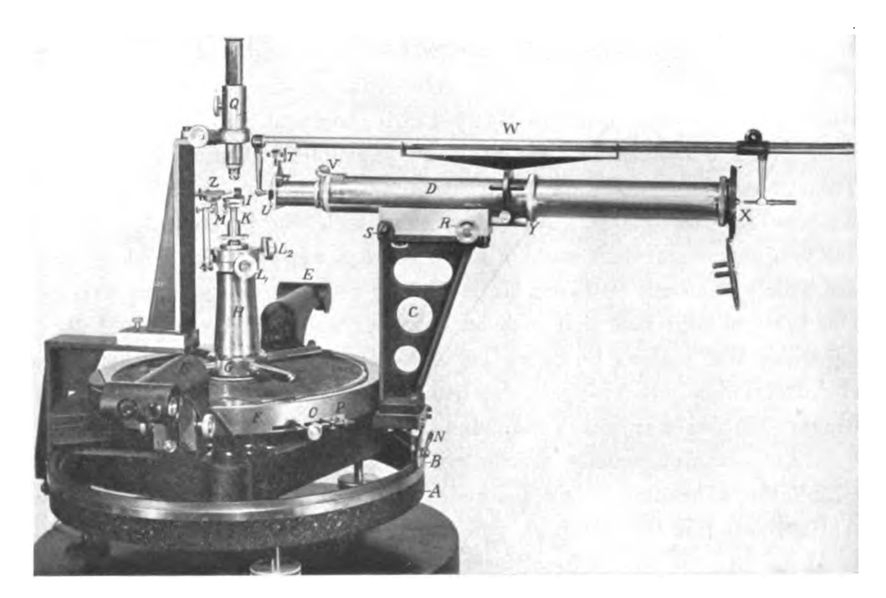


Fig. 1.

Die horizontalen Mikroskope sind diametral gegeneinander angebracht. Die Präzisionsskale wird durch kleine Öffnungen im Skalenschutz von kleinen, unter den Mikroskopen befestigten Glühlampen beleuchtet. Das von der Skale ausgehende Licht wird durch Prismen in die Mikroskope reflektiert. Die Trommeln der Okularmikrometer sind mit 120 Teilstrichen versehen und die Vergrößerung ist so gewählt, daß der Abstand zwischen zwei Teilstrichen der Präzisionsskale, der 5′ beträgt, 300 Skalenteilen der Mikrometertrommel entspricht. Jeder Skalenteil der Trommel ist also gleichwertig 1″ der Hauptskale, was Ablesungen auf 0,1″ erlaubt. Die Einstellung geschieht mit Hilfe zweier paralleler Fäden. Außerdem sieht man unten im Gesichtsfeld eine gekerbte Skale, mit deren Hilfe man beurteilen kann, ob die Fäden aus der Mitte des Feldes verschoben sind.

*

Der Tubus D ruht in einem Schieber und kann mit Hilfe eines Zahngetriebes (Schraube R) im Schieber verschoben werden. Mit den Schrauben S (eine auf der Hinterseite) kann man die Tubusachse in der Horizontalebene etwas drehen. Der Spalt, aus Platin, ist mit Hilfe der Mikrometerschraube T verstellbar. U ist eine keilförmige Blende, die vor dem Spalt verschiebbar ist. V ist eine Schraube, die eine Drehung des engen Tubusstückes und damit des Spaltes erlaubt. X ist der Plattenhalter, der mit dem weiten Rohre mit Hilfe einer Muffe verbunden ist. Die photographische Platte wird auf zwei Haken gelegt und von federnden Stiften in dem Deckel gegen drei feste Stifte in der Kassette gedrückt. Hierdurch wird der Abstand Spalt—Platte konstant gehalten. Vor der Platte ist ein Drahtkreuz aus Wolfram angebracht, dessen Mitte in der Tubusachse liegt. Bei der Exposition erhält man einen Schatten des Kreuzes auf der Platte. Außerdem gibt auch ein horizontaler Draht, der von außen umgelegt werden kann, einen Schatten. Der hintere Teil des Tubus kann mit Hilfe der Muffe Y von dem vorderen getrennt werden. Der Plattenhalter läßt sich auch an Y festschrauben, und man erhält dann auf diese Weise einen kürzeren Tubus. — Bei den ersten Versuchen kam ein alter Tubus mit Au-Spalt, der früher von Siegbahn und Hjalmar [1]) benutzt worden war, zur Verwendung.

Als Strahlungsquelle wurde ein Siegbahnsches Metallrohr [2]) mit Glühkathode benutzt. Die Kathode wurde mit Wasser gekühlt, die Antikathode mit Öl. Das Öl, von einer Zahnradpumpe getrieben, wurde in einem System von konzentrischen Rohren mit Wasser gekühlt. Das Evakuieren erfolgte mit einem Molekular-Ölpumpenaggregat. Als Stromquelle diente eine Hochspannungsanlage von Siemens & Halske, bestehend aus Motorgenerator, Transformator und mechanischem Gleichrichter. Die Glühspannung wurde durch Niedertransformierung der vom Motorgenerator erzeugten Wechselspannung erhalten.

Justierungen. Das Spektrometer muß so eingestellt werden, daß Tubusachse, Kristallmitte und Brennfleck in derselben Ebene, senkrecht zur Drehachse, liegen, und ferner, daß die Reflexion bei den zwei Aufnahmen an derselben Stelle des Kristalls und in der Drehachse stattfindet. Zunächst wurde also die Tubusachse senkrecht zur Drehachse eingestellt. Dies geschah mit Hilfe eines Spiegels, der auf dem Kristalltisch in der bekannten Weise mit planparalleler Platte. Fernrohr und Skale der

[1]) M. Siegbahn und E. Hjalmar, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **19** (A), 6, 1925, Nr. 24.

[2]) M. Siegbahn, ZS. f. Phys. **9**, 75, 1922.

Drehachse parallel montiert wurde. In der Kassette wurde dann eine Messingplatte mit horizontalem, 1 mm breitem, durch die Tubusmitte gehendem Spalt angebracht. Durch diesen Spalt und den stark abgeblendeten Pt-Spalt wurde ein Lichtbündel auf den Spiegel geschickt und in den Tubus zurückreflektiert. Das reflektierte Bild mußte dann in dieselbe Höhe wie der Messingspalt gebracht werden, was durch Einführen einer dünnen Metallfolie an einer Seite unter den Fuß des Plattenhalters bewirkt wurde. Um dann den Pt-Spalt parallel der Drehachse einzustellen, wurde ein Deckgläschen in dem Spalt vorsichtig festgeklemmt, ein horizontaler Stab in einiger Entfernung vor dem Spiegel und dem Deckglas aufgestellt und die Schraube V gedreht, bis die beiden Bilder des Stabes in gleiche Höhe kamen. Nachher wurde der Spiegel durch einen feinen vertikalen Draht ersetzt, dessen Mitte (die sich in der Höhe der Tubusachse befand) mit Hilfe eines horizontalen Mikroskops genau in der Drehachse einjustiert wurde. Durch Beleuchtung des Pt-Spalts von hinten konnte man dann gleichzeitig den Spalt und den Draht im Mikroskop sehen und den Tubus mit Hilfe der Schrauben S drehen, bis der Draht genau in die Mitte der Spaltöffnung kam. Schließlich wurde der Kristall (Kalkspat) auf dem Tisch montiert. Um die richtige Höhe zu bekommen, konnte man eine Elfenbeinspitze Z, in einem Halter sitzend, der auf dem Außenkonus befestigt war, so einstellen, daß sie in dieselbe Höhe wie die Tubusachse kam. In der richtigen Lage wurde nämlich die Spitze von einem Lichtbündel beleuchtet, das zwei gekreuzte Blenden in der Kassette und eine kleine Öffnung in dem Pt-Spalt passierte. Mit Hilfe der amerikanischen Zange wurde nun die Kristallmitte in gleiche Höhe mit der Spitze gebracht. Die Einstellung der Kristallebene parallel zur Drehachse geschieht dann in derselben Weise wie mit dem Spiegel. Um zuletzt die Kristallebene in die Drehachse einzustellen, kommt die Elfenbeinspitze wieder zur Verwendung. Mit Hilfe des in der Richtung der Achse aufgestellten Mikroskops Q[1]) wird nämlich die Spitze genau in die Drehachse eingestellt (Umlegung 180^0 ohne Verschiebung). Dann verschiebt man mit Hilfe der Schraube L_2 den Kristall, bis er die Spitze berührt. Dies wird im Mikroskop beobachtet, wo man gleichzeitig die Spitze und ihr Spiegelbild im Kristall sieht. Man konnte auch direkt die aus der Fassung herausstehende Kante des Kristalls in die Achse einstellen.

Das Röntgenrohr war auf einem kräftigen Metallarm angebracht, der von einer großen, durch ein Holzstativ gehenden Schraube ausging.

---

[1]) Der Halter desselben wird nachher abgeschraubt.

Das Rohr konnte sowohl nach den Seiten wie in die Höhe verschoben und fixiert werden. Die Einstellung des Rohres wurde erst optisch ausgeführt, dann mit Röntgenlicht und einem fluoreszierenden Schirm geprüft.

Um den Exzentrizitätsfehler der Präzisionsskale zu bestimmen, wurden in Abständen von 45° genaue Ablesungen der Mikroskope ausgeführt. Die Differenzen der Ablesungen mit beiden Mikroskopen wurden gegen die Gradzahlen in ein Diagramm eingetragen. Es ergab sich hierbei eine Kurve, die einen nahezu sinusförmigen Verlauf hatte. Die Größe der Exzentrizitätsfehler betrug rund 2″.

Außerdem wurden die Ganghöhen der Okularmikrometerschrauben und die Graduierung der Trommel mit einem Komparator geprüft.

Ich führe hier die Resultate einer der Schrauben an.

Anzahl der Drehungen	Ablesung [1]	Ganghöhe mm
0	115,3	$249{,}9 \cdot 10^{-3}$
1	365,2	250,4
2	615,6	249,5
3 [2]	865,1	249,9
4	1115,0	250,4
5	1365,4	250,9
6	1616,3	Mittelwert $250{,}2 \cdot 10^{-3}$

Skalenteil	Ablesung [1]	Differenz mm
0	365,7	$21{,}3 \cdot 10^{-3}$
10	387,0	21,3
20	408,3	20,8
30	429,1	20,8
40	449,9	20,5
50	470,4	20,7
60	491,1	21,1
70	512,2	20,8
80	533,0	21,1
90	554,1	20,6
100	574,7	21,0
110	595,7	20,9
120	616,6	Mittelwert $20{,}9 \cdot 10^{-3}$

Wie hieraus hervorgeht, ist die Übereinstimmung außerordentlich gut.

Der Abstand Spalt–Platte wurde mit Hilfe des Fühlhebels W bestimmt. Die eine, feste Elfenbeinspitze desselben wird gegen den Spalt, die andere federnde Spitze gegen eine in der Kassette angebrachte Messing-

[1]) Jeder Wert ist das Mittel aus drei Ablesungen.

[2]) Entspricht der Mittellage der Fäden.

platte[1]) gepreßt. Nachdem die bewegliche Spitze festgeschraubt ist, wird der Hebel abgehoben und der Abstand zwischen den Spitzen unter dem Mikroskop mit einer Teilmaschine durch Vergleich mit einem Normalmeter gemessen. Die Dicke der Messingplatte wurde mit einer Mikrometerschraube gemessen und dieser Wert von dem vorigen subtrahiert. Ich bezeichne den zuerst benutzten Tubus mit I, den langen neuen Tubus mit II und den verkürzten mit III. Als Resultat ergab sich für die verschiedenen Längen

Tubuslänge	I	432,76 mm
"	II	622,11 " [2])
"	III	371,39 "

Die Richtigkeit der Einstellung der Tubusse wurde durch Aufnahme derselben Linie ($W L\alpha_1$) kontrolliert (Tabelle 1).

Ausführung der Versuche. Die Nullpunkte des Kristalls und des Tubus (Kassette) wurden zuerst optisch ermittelt und die Werte nachher röntgenphotographisch korrigiert. Bei der Kristallbestimmung wurde die $Cu K\alpha_1$-Linie aufgenommen, die bei richtigem Nullpunkt durch die Mitte des Fadenkreuzes gehen soll. Wenn der Tubus die richtige Nullage hat, wird bei gleicher Exposition einmal mit dem Kristall in seiner Nullage und dann nach Umlegen des Kristalls um 180° dieselbe Breite der Schwärzung erhalten. Diese letztere Kontrolle wurde jedoch bald einfach durch Prüfung mit einem fluoreszierenden Schirm ersetzt. Eine solche Einstellung mußte jedesmal nach dem Einsetzen einer neuen Glühspirale wiederholt werden. Um zu prüfen, ob die Linien „parallel“ [3]) seien, wurden doppelseitige Aufnahmen der $Cu K\alpha_1$-Linie vorgenommen. Es zeigte sich, daß dies nicht ganz der Fall war, sondern es mußte die Neigung des Kristalls etwas nachjustiert werden.

Die vorliegende Untersuchung beabsichtigte eine möglichst vollständige Aufnahme des Wolframspektrums und die Messung der stärksten Linien der Spektra der übrigen schweren Elemente bis Uran. Ich habe hierbei (außer W) neun Elemente untersucht, dieselben wie Coster, mit Ausnahme von Os, das mir nicht zur Verfügung stand. Außerdem habe ich das Quecksilberspektrum ausmessen können, was bei Coster fehlte. Von jeder Linie sind im allgemeinen zwei Aufnahmen gemacht. Die stärksten Wolframlinien wurden sogar vier- bis sechsmal photographiert. Die ver-

[1]) Die Messingplatte war auf der Außenseite mit einem plangeschliffenen Absatz versehen, an dem die Spitze anlag.

[2]) Die Verlängerung dieses Tubus mit der Temperatur ist 0,01 mm/Grad.

[3]) Die Linien sind ja immer etwas gekrümmt. Unter „parallel“ verstehe ich, daß die Entfernung der Linien in gleichem Abstand von der Mitte dieselbe ist.



schiedenen Elemente wurden in folgender Form an der Antikathode angebracht: W, Ir, Au, Pt wurden als Bleche festgeklemmt, Tl, Pb, Bi, U als Metallpulver, Hg als Cyanid und Th als Sulfat angerieben.

Der Kristallkonus nahm während sämtlicher Messungen dieselbe Lage (0°) ein. Larsson hatte nämlich bei Aufnahme der Mo $K\alpha_1$-Linie innerhalb der Versuchsfehlergrenzen keinen Unterschied in dem Winkelwert der Linie finden können, wenn der Kristallkonus drei verschiedene Lagen einnahm, die um 120° voneinander entfernt waren. Dies zeigt, daß die Drehachse der beiden Konusse sehr gut zusammenfällt und daß die Graduierung der Skale sehr genau ist.

Die Messungen wurden nach der Siegbahnschen Umlegungsmethode[1]) ausgeführt. Die Expositionszeit für eine einseitige Aufnahme variierte bei einer α_1-Linie von 35 Minuten bis 1 Stunde, bei β_1, β_2 von 40 Minuten bis 2 Stunden (Hg) und bei γ_1 von 40 Minuten bis 3,5 Stunden. Die Spannung betrug hierbei 35 bis 45 kV und die Stromstärke 5 bis 7 mA. Bei der Mikroskopablesung stellte ich immer auf drei benachbarte Teilstriche ein ($v - 5'$, v und $v + 5'$, wenn v der gewünschte Winkelwert ist). Es wurden bei jedem Teilstrich vier Einstellungen gemacht und dann das Mittel genommen. Die Temperatur wurde vor und nach einer einseitigen Exposition an zwei Thermometern, die auf dem Skalenschutz lagen, abgelesen. Das Mittel dieser Werte galt als Temperatur dieser Aufnahme. Als Beispiel sei eine Versuchsreihe für Pb α_1 (Pl. 69) in nebenstehender Tabelle angegeben.

Der durch diese Einstellungen erhaltene Winkelwert (hier 22°14′57,9″) ist in den folgenden Tabellen mit Φ bezeichnet. Dieser Wert ist etwas kleiner oder größer als der doppelte Wert des Glanzwinkels φ, je nachdem die Aufnahmen „direkt“ oder „gekreuzt“ sind. Um den genauen φ-Wert zu bekommen, wird der Abstand a der Linien im Komparator gemessen und der entsprechende Winkelwert $\Delta\varphi$ berechnet. Der gesuchte Winkel φ ist dann gleich $^1/_2$ ($\Phi \pm \Delta\varphi$). Schließlich wird eine Korrektion für die Veränderung der Gitterkonstante des Kalkspatkristalls mit der Temperatur angebracht. Diese Korrektion verändert den φ-Wert in diesem Winkelgebiet von 0,5″ bis 0,2″ für 1 Grad.

Die Ausmessung der Platten geschah im allgemeinen auf 0,001 mm genau. Einige schwache Linien wurden in einem Komparator mit kleiner Vergrößerung auf 0,01 mm gemessen. Es wurde immer auf die Mitte der

---

[1]) M. Siegbahn und A. Leide, Phil. Mag. **38**, 647, 1919. A. Leide, Diss. Lund 1925.



Linien eingestellt. Jeder a-Wert ist ein Mittel aus drei verschiedenen Mittelwerten, jeder aus drei Einzelbeobachtungen berechnet. Ein Winkel von 1″ entspricht beim ersten Tubus 4, beim zweiten 6 und beim dritten $3 \cdot 10^{-3}$ mm. Da jede Sekunde 0,03 X-E. gleichkommt, ist 0,001 mm auf der Platte bei den verschiedenen Tubuslängen gleichwertig bzw. 0,0075, 0,005 und 0,01 X-E. Die Linien waren immer breiter als der Spalt. So

Kassettenlage[1])	Mikroskoplagen[2])		Temperatur
	Mikroskop A	Mikroskop B	
R 335,3°	200° 50′ 7,4″	20° 50′ 8,5″	19,5°
L 19,5°	43 5 5,0	223 5 6,7	19,7
	22° 14′ 57,6″	22° 14′ 58,2″	19,6°
	Mittel: 22° 14′ 57,9″		

Mikroskopablesungen.

	Mikroskop A			Mikroskop B		
R	7,7	7,0	7,1	9,0	9,0	7,3
	7,1	7,2	7,1	8,8	8,8	7,7
	7,6	7,1	7,9	9,6	9,0	7,2
	8,0	7,1	7,5	9,8	9,3	6,8
	7,6	7,1	7,4	9,3	9,0	7,3
	Mittel 7,4″			Mittel 8,5″		
L	5,5	4,9	5,1	7,6	7,0	5,9
	5,3	4,7	5,5	7,2	7,0	5,4
	4,9	4,7	5,0	7,3	7,2	5,3
	5,0	4,4	5,2	7,1	7,2	5,8
	5,2	4,7	5,2	7,3	7,1	5,6
	Mittel 5,0″			Mittel 6,7″		

betrug die Breite der W α_1-Linie etwa 0,09 mm bei einer Spaltbreite von 0,02 mm beim ersten Tubus. Die Spaltbreite bei Verwendung der Tubusse II und III variierte zwischen 0,015 und 0,030 mm. Den möglichen Fehler im φ-Wert schätze ich bei den W α_1- und β_1-Linien auf rund 1″, bei den W β_2- und γ_1-Linien etwas größer. Den durchschnittlichen Fehler in den übrigen Messungen kann man aus den Tabellen auf etwa 2″ schätzen. Dies entspricht in der Wellenlänge 0,06 X-E. Die Wellenlängen der auf 0,001 mm gemessenen Linien (einige durch Referenz bestimmt) sind darum

[1]) Einstellung auf der Skale B: rechts $\varphi_0 - 2\varphi_1$, wenn φ_0 = Nullpunkt des Tubus (hier 357,4°), φ_1 = ungefährer Wert des Glanzwinkels ist, links $\varphi_0 + 2\varphi_1$.

[2]) Einstellung des Kristalls. Mikroskop A: einmal $\varphi'_0 - \varphi_1$, das andere Mal $\varphi'_0 - 180^0 + \varphi_1$, wenn φ'_0 = Nullpunkt des Kristalls (hier 211° 59′) für das A-Mikroskop ist. Die Sekunden werden durch die Mikroskopablesungen erhalten.

mit zwei Dezimalen angegeben. In den λ-Werten der schwachen, auf 0,01 mm gemessenen Linien ist nur eine Dezimale mitgenommen. Der mögliche Fehler beträgt hier einige Zehntel X-E. Die α_2-Linien habe

Tabelle 1. Wolfram.

Platte	Linie	φ	a	Tubuslänge	Temperatur	$\Delta\varphi$	φ_{18}	λ
35	l [1]	—	8,75	III	18,1°	—	16° 2′ 58,8″	1675,0
38	l	32° 9′ 59,2″	0,41	III	18,6	− 3′ 47,7″	16 3 6,1	
1	α_2	28 5 1,3	2,133	I	18,3	16 56,6	14 10 59,0	1484,38
3	α_2	28 5 0,6	2,137	I	19,8	16 58,6	14 11 0,5	
12	α_2	28 5 1,7	2,134	I	20,2	16 57,1	14 11 0,5	
1	α_1	28 5 1,3	0,513	I	18,0	4 4,5	14 4 32,9	1473,36
2	α_1	28 14 59,0	− 0,743	I	19,3	− 5 51,1	14 4 33,1	
3	α_1	28 5 0,6	0,508	I	19,8	4 2,1	14 4 32,3	
12	α_1	28 5 1,7	0,508	I	20,2	4 2,1	14 4 33,0	
29	α_1	28 4 58,6	0,746	II	19,1	4 7,3	14 4 33,5	
33	α_1	28 15 0,0	− 0,638	III	18,1	− 5 54,3	14 4 32,9	
37	ι [2]	—	3,49	III	18,3	—	13 32 14,7	1118,1
39	η	26 59 59,5	0,49	III	19,4	4 32,1	13 32 16,5	
34	β_4 [3]	—	1,228	III	18,8	—		
41	β_4	—	1,230	III	17,9	—	12 22 47,2	1298,79
42	β_4	—	1,234	III	18,3	—		
41	β_6	—	0,49	III	17,9	—	12 15 55,6	1287,0
42	β_6	—	0,49	III	18,3	—		
4	β_1	24 15 0,8	0,974	I	19,5	7 41,2	12 11 23,1	
5	β_1	24 20 0,2	0,347	I	19,9	2 45,4	12 11 23,6	
6	β_1	24 24 58,6	− 0,277	I	19,2	− 2 12,0	12 11 23,8	1279,17
13	β_1	24 20 1,2	0,347	I	18,2	2 45,4	12 11 23,4	
30	β_1	24 20 0,7	0,497	II	19,7	2 44,8	12 11 23,4	
34	β_3	—	1,205	III	18,8	—		
41	β_3	—	1,211	III	17,9	—	12 0 13,2	1259,92
42	β_3	—	1,204	III	18,3	—		
9	β_2	23 34 58,4	0,592	I	19,1	4 42,2	11 49 50,7	
10	β_2	23 45 0,3	− 0,670	I	19,6	− 5 19,8	11 49 50,9	1242,03
13	β_2	24 20 1,2	− 5,077	I	18,2	− 10 19,8	11 49 50,8	
14	β_2	23 34 57,2	0,588	I	19,4	4 40,3	11 49 49,3	
41	β_5	—	4,77	III	17,9	—	11 26 55,0	1202,5
42	β_5	—	4,84	III	18,3	—		
7	γ_1	20 45 0,5	0,769	I	18,2	6 6,5	10 25 33,6	
8	γ_1	20 45 0,7	0,767	I	18,7	6 5,6	10 25 33,5	
15	γ_1	20 54 59,9	− 0,486	I	19,1	− 3 51,6	10 25 34,6	1096,30
31	γ_1	20 54 59,4	− 0,704	II	19,3	− 3 53,4	10 25 33,5	
40	γ_1	20 4 58,2	4,981	III	18,0	46 6,4	10 25 32,3	
36	γ_2 [4]	—	1,894	III	18,8	—	10 8 1,6	1065,88
40	γ_2	20 4 58,2	1,193	III	18,0	11 2,6	10 8 0,4	
36	γ_3 [4]	—	2,262	III	18,8	—	10 4 37,2	1059,87
40	γ_3	20 4 58,2	0,430	III	18,0	3 58,8	10 4 28,5	
36	γ_4 [4]	—	4,40	III	18,8	—	9 44 55,5	1025,8
40	γ_4 [4]	—	4,38	III	18,0	—		

[1]) Rel. Cu $K\alpha_1$.
[2]) Rel. W $L\alpha_1$.
[3]) $\beta_3 - \beta_6$ rel. W $L\beta_1$.
[4]) Rel. W $L\gamma_1$.

ich nur bis Gold messen können. Die β_2-Linie des Bleies fiel nicht mit β_1 völlig zusammen. Der λ-Wert ist etwas kleiner für β_2, konnte aber nicht ermittelt werden.

Die Meßresultate sind in den folgenden Tabellen 1 bis 10 zusammengestellt. Tabelle 11 enthält eine Zusammenfassung der λ-Werte sämtlicher Linien nebst den entsprechenden Werten von ν/R und $\sqrt{\nu/R}$. λ ist mit dem **Siegbahnschen** Wert für die Gitterkonstante des Kalkspats bei 18° $\log 2\,d = 0{,}7823347 - 8$[1]) berechnet. Für die **Rydbergsche** Konstante ist der **Paschensche** Wert $\log R = 5{,}0403531$ benutzt.

Tabelle 2. Iridium.

Platte	Linie	ϑ	a	Tubus-länge	Temperatur	$\Delta\varphi$	φ_{18}	λ
43	α_2	25° 39′ 59,3″	3,00	II	18,4°	16′ 34,7″	12° 58′ 17,2″	1359,8
44	α_2	25 45 0,2	2,06	II	18,7	11 23,0	12 58 11,9	
43	α_1	25 39 59,3	0,610	II	18,4	3 22,2	12 51 41,0	1348,47
44	α_1	25 45 0,2	− 0,304	II	18,7	− 1 40,8	12 51 40,1	
45	β_1	22 4 59,3	− 1,017	II	18,2	− 5 37,2	10 59 41,1	1155,40
46	β_1	21 30 0,1	5,319	II	18,8	29 23,6	10 59 42,1	
45	β_2	22 4 59,3	− 5,711	II	18,2	−31 33,5	10 46 43,0	1132,97
46	β_2	21 30 0,1	0,630	II	18,8	3 28,9	10 46 44,8	
47	γ_1	18 40 0,9	1,305	II	18,3	7 12,7	9 23 36,9	988,76
48	γ_1	18 49 59,6	− 0,507	II	19,1	− 2 18,1	9 23 36,0	

Tabelle 3. Platin.

Platte	Linie	ϑ	a	Tubus-länge	Temperatur	$\Delta\varphi$	φ_{18}	λ
16	α_2	24° 55′ 0,7″	2,137	I	18,5°	16′ 58,6″	12° 35′ 59,9″	1321,55
17	α_2	25 0 0,6	1,516	I	17,7	12 2,6	12 36 1,5	
16	α_1	24 55 0,7	0,500	I	18,5	3 58,3	12 29 29,7	1310,33
17	α_1	25 0 0,6	− 0,131	I	17,7	− 1 2,4	12 29 29,0	
18	β_1	21 9 59,1	0,718	I	18,7	5 42,2	10 37 50,9	1117,58
19	β_1	21 19 59,1	− 0,548	I	19,5	− 4 21,2	10 37 49,6	
19	β_2	21 19 59,1	− 3,137	I	19,5	−24 55,2	10 27 32,6	1099,74
20	β_2	20 49 59,5	0,639	I	18,7	5 4,6	10 27 32,3	
21	γ_1	18 4 59,2	0,574	I	18,5	4 33,6	9 4 46,6	955,99
22	γ_1	18 15 1,6	− 0,694	I	18,6	− 5 30,8	9 4 45,6	

[1]) Genau derselbe Wert ist neulich von **Compton, Beets** und **De Foe** ys. Rev. **25**, 625, 1925) auf theoretischem Wege erhalten.

Tabelle 4. Gold.

Platte	Linie	Φ	a	Tubuslänge	Temperatur	$\Delta\varphi$	φ_{18}	λ
23	α_2	24° 10′ 0,2″	2,460	I	18,3°	19′ 32,5″	12° 14′ 46,5″	1285,02
24	α_2	24 20 1,6	1,204	I	19,0	9 33,9	12 14 48,1	
23	α_1	24 10 0,2	0,818	I	18,3	6 29,9	12 8 15,2	1273,77
24	α_1	24 20 1,6	– 0,444	I	19,0	– 3 31,6	12 8 15,4	
25	β_1	20 30 1,5	0,467	I	20,4	3 42,6	10 16 53,0	1081,28
26	β_1	20 34 58,9	– 0,151	I	20,5	– 1 12,0	10 16 54,5	
25	β_2	20 30 1,5	– 1,455	I	20,4	–11 33,5	10 9 15,0	1068,01
26	β_2	20 34 58,9	– 2,082	I	20,5	–16 32,3	10 9 14,3	
27	γ_1	17 29 59,3	0,431	I	19,0	3 25,4	8 46 42,7	924,61
28	γ_1	17 35 0,1	– 0,186	I	19,7	– 1 28,7	8 46 46,2	

Tabelle 5. Quecksilber.

Platte	Linie	Φ	a	Tubuslänge	Temperatur	$\Delta\varphi$	φ_{18}	λ
75	α_1	23° 30′ 1,4″	1,026	II	19,6°	5′ 40,2″	11° 47′ 51,4″	1238,63
76	α_1	23 40 0,8	– 0,774	II	19,9	– 4 17,0	11 47 52,7	
81	β_1	20 0 1,9	– 0,694	III	19,8	– 6 25,4	9 56 49,0	1046,52
82	β_1	19 39 59,4	1,490	III	19,0	13 47,5	9 56 53,7	
82	β_2	19 39 59,4	0,383	III	19,0	3 32,7	9 51 46,3	1037,70
83	β_2 [1])	—	– 0,548	III	18,9	– 5 4,3	9 51 47,1	
84	γ_1	16 55 2,1	0,43	III	19,1	3 58,8	8 29 30,8	894,6

Tabelle 6. Thallium.

Platte	Linie	Φ	a	Tubuslänge	Temperatur	$\Delta\varphi$	φ_{18}	λ
63	α_1	22° 49′ 58,8″	1,205	II	19,8°	6′ 39,5″	11° 28′ 19,8″	1204,93
64	α_1	22 59 59,7	– 0,599	II	20,1	– 3 18,6	11 28 21,4	
65	β_1	19 19 58,2	– 0,882	II	19,2	– 4 52,4	9 37 33,3	1012,99
66	β_1	19 5 0,4	1,818	II	20,2	10 2,8	9 37 32,3	
65	β_2	19 19 58,2	– 1,882	II	19,2	–10 24,0	9 34 47,5	1008,22
66	β_2	19 5 0,4	0,833	II	20,2	4 36,2	9 34 49,0	
67	γ_1	16 20 3,0	1,068	II	19,5	5 54,1	8 12 59,0	865,71
68	γ_1	16 30 1,2	– 0,761	II	20,0	– 4 12,3	8 12 55,0	

Tabelle 7. Blei.

Platte	Linie	Φ	a	Tubuslänge	Temperatur	$\Delta\varphi$	φ_{18}	λ
69	α_1	22° 14′ 57,9″	0,775	II	19,6°	4′ 17,0″	11° 9′ 38,0″	1172,58
70	α_1	22 19 59,9	– 0,143	II	20,0	– 47,4	11 9 37,1	
71	β_1	18 35 2,5	0,559	II	19,7	3 5,3	9 19 4,4	980,83
72	β_1	18 40 0,7	– 0,361	II	19,3	– 1 59,7	9 19 0,9	
73	γ_1	15 50 0,2	0,745	II	20,1	4 7,0	7 57 4,2	838,01
74	γ_1	15 59 59,1	– 1,061	II	19,3	– 5 51,8	7 57 4,2	

[1]) Rel. Hg β_1.

Tabelle 8. Wismut.

Platte	Linie	Φ	a	Tubuslänge	Temperatur	$\Delta\varphi$	φ_{18}	λ
49	α_1	21° 40′ 1,2″	0,597	II	17,5°	3′ 17,9″	10° 51′ 39,3″	1141,50
50	α_1	21 45 0,4	– 0,308	II	18,1	– 1 42,1	10 51 39,2	
51	β_2	18 0 0,2	1,164	II	17,9	6 25,9	9 3 13,1	953,24
52	β_2	18 9 59,1	– 0,666	II	18,4	– 3 40,8	9 3 9,3	
51	β_1	18 0 0,2	0,487	II	17,9	2 41,5	9 1 20,8	950,02
52	β_1	18 9 59,1	– 1,329	II	18,4	– 7 20,6	9 1 19,4	
53	γ_1	15 20 1,0	0,665	II	18,2	3 40,5	7 41 50,8	811,43
54	γ_1	15 24 59,4	– 0,238	II	18,8	– 1 18,9	7 41 50,5	

Tabelle 9. Thorium.

Platte	Linie	Φ	a	Tubuslänge	Temperatur	$\Delta\varphi$	φ_{18}	λ
59	α_1	18° 5′ 0,5″	0,417	II	19,6°	2′ 18,3″	9° 3′ 39,9″	954,05
60	α_1	18 10 0,8	– 0,495	II	18,8	– 2 44,1	9 3 38,5	
61	β_2	14 29 58,7	5,679	II	19,2	31 22,8	7 30 41,1	791,92
62	β_2	15 5 3,0	– 0,674	II	19,5	– 3 43,5	7 30 40,2	
61	β_1	14 29 58,7	– 0,199	II	19,2	– 1 6,0	7 14 26,7	763,56
62	β_1	15 5 3,0	– 6,546	II	19,5	–36 10,4	7 14 26,8	
77	γ_1	12 14 57,2	0,662	III	19,9	6 7,7	6 10 32,8	651,76
78	γ_1	12 25 0,6	– 0,414	III	19,5	– 3 49,9	6 10 35,6	

Tabelle 10. Uran.

Platte	Linie	Φ	a	Tubuslänge	Temperatur	$\Delta\varphi$	φ_{18}	λ
55	α_1	17° 10′ 0,9″	0,955	II	18,3°	5′ 16,6″	8° 37′ 38,8″	908,74
56	α_1	17 20 0,2	– 0,865	II	18,7	– 4 46,8	8 37 36,9	
57	β_2	13 34 59,1	7,575	II	18,4	41 51,6	7 8 25,4	753,07
58	β_2	14 20 0,3	– 0,553	II	18,6	– 3 3,4	7 8 28,6	
57	β_1	13 34 59,1	0,444	II	18,4	2 27,2	6 48 43,2	718,51
58	β_1	14 20 0,3	– 7,724	II	18,6	–42 41,0	6 48 39,8	
79	γ_1	11 39 59,4	– 0,268	III	19,5	– 2 28,8	5 48 45,6	613,59
80	γ_1	11 30 0,5	0,822	III	19,2	7 36,5	5 48 48,7	

Ein Vergleich zeigt, daß meine Wolframwerte mit den Siegbahnschen im allgemeinen sehr gut übereinstimmen. Nur bei γ_1 ist der Unterschied überraschend groß (etwa 0,8 X-E.). Dies ist dadurch verständlich, daß die γ_1-Linie bei Siegbahn nicht mit derselben Genauigkeit wie die α_1- und β_1-Linien bestimmt ist (im letzten Falle wurden Aufnahmen mit zwei Kristallen gemacht, im ersten Falle nur mit einem). Mein γ_1-Wert stimmt dagegen mit denjenigen von Duane und Crofutt gut überein. Bei den übrigen Elementen sind meine Werte durchgehend höher als die Costerschen. Die Winkeldifferenz beträgt im Durchschnitt rund 10″

Tabelle 11. Zusammenstellung.

Linie	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	Linie	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
W l	1675,0	544,05	23,325	Au β_1	1081,28	842,77	29,030
α_2	1484,38	613,90	24,777	β_2	1068,01	853,24	29,210
α_1	1473,36	618,50	24,870	γ_1	924,61	985,57	31,394
η	1418,1	642,60	25,350	Hg α_1	1238,63	735,71	27,124
β_4	1298,79	701,63	26,488	β_1	1046,52	870,76	29,509
β_6	1287,0	708,06	26,609	β_2	1037,70	878,16	29,634
β_1	1279,17	712,39	26,691	γ_1	894,6	1018,64	31,916
β_3	1259,92	723,27	26,894	Tl α_1	1204,93	756,29	27,501
β_2	1242,03	733,70	27,087	β_1	1012,99	899,59	29,993
β_5	1202,5	757,84	27,529	β_2	1008,22	903,84	30,064
γ_1	1096,30	831,22	28,831	γ_1	865,71	1052,62	32,444
γ_2	1065,88	854,94	29,239	Pb α_1	1172,58	777,15	27,877
γ_3	1059,87	859,80	29,322	β_1	980,83	929,08	30,481
γ_4	1025,8	888,35	29,805	γ_1	838,01	1087,42	32,976
Ir α_2	1359,8	670,17	25,888	Bi α_1	1141,50	798,31	28,254
α_1	1348,47	675,78	25,996	β_2	953,24	955,97	30,919
β_1	1155,40	788,70	28,084	β_1	950,02	959,22	30,971
β_2	1132,97	804,32	28,360	γ_1	811,43	1123,04	33,512
γ_1	988,76	921,63	30,358	Th α_1	954,05	955,16	30,906
Pt α_2	1321,55	689,55	26,259	β_2	791,92	1150,71	33,922
α_1	1310,33	695,45	26,371	β_1	763,56	1193,45	34,546
β_1	1117,58	815,40	28,555	γ_1	651,76	1398,16	37,392
β_2	1099,74	828,63	28,786	U α_1	908,74	1002,78	31,667
γ_1	955,99	953,22	30,874	β_2	753,07	1210,07	34,786
Au α_2	1285,02	709,15	26,630	β_1	718,51	1268,28	35,613
α_1	1273,77	715,41	26,747	γ_1	613,59	1485,15	38,538

Tabelle 12. Frequenzdifferenzen (ν/R).

Element	$K\ (\alpha_1 - \alpha_2)$		$L\ (\beta_1 - \alpha_2)$	$L_2 - L_1$
	Stephenson und Cork[1]	Réchou[2]		
74 W	99,0	100,6	98,49[3]	98,71
77 Ir	118,4	113,0	118,53	118,60
78 Pt	124,0	117,7	125,85	126,34
79 Au	133,7	140,3	133,62	133,65
81 Tl	149,4	172,3	150,3	150,75
82 Pb	158,4	158,9	159,5	160,97
83 Bi	166,3	164,7	169,2	168,71
90 Th	—	—	250,0	250,0
92 U	—	234,4	278,4	276,6

[1]) Phys. Rev. **27**, 138, 1926.

[2]) C. R. **180**, 1107, 1925.

[3]) Die Genauigkeit dieser Differenzen ist bis Au rund 0,1. Von Tl ab ist der mögliche Fehler etwas größer, da die α_2-Werte hier durch Korrektion der Costerschen berechnet sind.

bei Ir, Pt, Au, Tl, 20″ bei Bi, U und 25″ bei Pb und Th. Mit den Schrörschen Werten sind die hier gegebenen wegen der Verschiedenheit der Meßmethoden wie oben erwähnt nicht direkt vergleichbar. Es zeigt sich, daß die Unterschiede zwischen unseren Werten sehr schwankend sind [1]).

Tabelle 12 enthält die aus dem Meßmaterial erhaltenen Werte der Dublettdifferenzen $L(\beta_1 - \alpha_2)$, mit den $K(\alpha_1 - \alpha_2)$-Werten ebenso wie mit den Niveauunterschieden $L_2 - L_1$ verglichen.

Die obige Untersuchung wurde auf Anregung Herrn Professor Manne Siegbahns ausgeführt. Für sein Entgegenkommen und das große Interesse, das er meiner Arbeit gezeigt hat, möchte ich ihm auch an dieser Stelle herzlich danken.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, August 1926.

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Nach Abschluß der hier dargelegten Messungen wurde das Spektrometer in der Werkstatt des Instituts nachgesehen und dann von neuem aufgestellt und neu einjustiert. Bei Benutzung eines anderen von Dr. Steeg & Reuter, Homburg, gelieferten Kalkspatkristalls erhielt Herr Larson bei einer Probemessung von Pb $L\alpha_1$ den Wert $\varphi_{18} = 11^0 9' 37{,}5''$, was mit dem von mir erhaltenen Mittelwert genau übereinstimmt. Eine Reihe Probemessungen wurde auch von Herrn Kellström ausgeführt, welche die folgenden λ-Werte ergaben: 1172,63, 1172,59, 1172,63, 1172,60, 1172,57 mit dem Mittelwert 1172,60, also in sehr guter Übereinstimmung mit meinem Wert 1172,58.

Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung.

Von **H. A. Kramers** in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. September 1926.)

Die Arbeit behandelt eine Methode zur annähernden Lösung des Schrödingerschen Eigenwert- und Eigenfunktionproblems für ein willkürliches System von einem Freiheitsgrad. In § 1 wird gezeigt, daß die sogenannte halbzahlige Quantisierung eine natürliche erste Näherung darstellt. § 2 enthält Näherungsformeln zur graphischen Bestimmung der Eigenfunktionen. In § 3 wird das Verhältnis der Methode zu dem von Brillouin und Wentzel betrachteten systematischen Approximationsverfahren besprochen. § 4 behandelt Zentralbewegungen und enthält Annäherungsformeln für Spektralprobleme.

§ 1. Die angenäherte Lösung der Wellengleichung. Es sei das Problem der Quantisierung eines Systems mit einem Freiheitsgrad vorgelegt, dessen Bewegung oszillatorischen Charakter hat. Nach Schrödinger sind die stationären Zustände dadurch zu bestimmen, daß man die Eigenwerte E_n sucht, für die die Differentialgleichung

$$\varphi'' + \frac{y}{K^2}\varphi = 0, \tag{1}$$

wo

$$y = 2m(E_n - V(x)) \tag{2}$$

($K = h/2\pi$, m = Masse, $V(x)$ = potentielle Energie), eine überall endliche, reelle Lösung φ_n hat. Die Quantenzahl n bezeichne die Anzahl der Nullpunkte von φ_n zwischen den zwei Nullpunkten x_1 und x_2 von y, welche mit den Umkehrpunkten der nach der klassischen Mechanik berechneten Bewegung zusammenfallen. Für den Fall, daß n eine große Zahl ist, können wir mittels einer elementaren Betrachtung eine Funktion ψ konstruieren, welche im Bereiche $x_1 < x < x_2$ eine angenäherte Lösung von (1) darstellt. Durch den wellenartigen Charakter von φ in diesem Gebiet und durch die Überlegung, daß y bei großem n im Bereich einer Wellenlänge nur wenig variiert, werden wir dazu geführt, für ψ den folgenden Ansatz zu machen:

$$\psi = g(x)\cos f(x), \tag{3}$$

wobei $g(x)$ eine „glatte“ Funktion von der Art wie $y(x)$ vorstellt, während $f(x_2) - f(x_1)$ von der Größenordnung $n\pi$ ist.

Einen Ausdruck für $f(x)$ erhalten wir, wenn wir beachten, daß für konstantes y die Wellenlänge gleich $2\pi K y^{-1/2}$ sein würde. Das gibt nämlich für $f(x)$ die angenäherte Bedingung:

$$f(x + 2\pi K y^{-1/2}) - f(x) = 2\pi$$

oder

$$2\pi K y^{-1/2} f'(x) = 2\pi,$$

$$f(x) = \frac{1}{K} \int^x y^{1/2}\, dx. \tag{4}$$

Einen Ausdruck für die Funktion $g(x)$, welche der Abhängigkeit der Wellenamplitude von x gerecht wird, erhalten wir durch Betrachtung der Differentialgleichung

$$\varphi'' + \frac{y(x_0) + y'(x_0)(x - x_0)}{K^2}\varphi = 0, \tag{5}$$

welche in einem Bereich von der Größenordnung einer Wellenlänge praktisch mit (1) übereinstimmt. Unter Vernachlässigung von kleinen Größen, die zweiten und höheren Potenzen von y' proportional sind, ist eine Lösung von (5) gegeben durch:

$$\varphi = \cos\left(K^{-1} y^{1/2}(x - x_0)\right) - \tfrac{1}{4} y^{-1} y' \left[(x - x_0)\cos K^{-1} y^{1/2}(x - x_0) \right.$$
$$\left. + K^{-1} y^{1/2}(x - x_0)^2 \sin K^{-1} y^{1/2}(x - x_0)\right].$$

Hieraus entnehmen wir, daß die Amplitude der durch φ dargestellten oszillierenden Funktion sich in erster Näherung im Größenordnungsbereich einer Wellenlänge durch einen Faktor von der Form

$$1 - \tfrac{1}{4} y^{-1} y'(x - x_0)$$

darstellen läßt. Für die Funktion $g(x)$ können wir deshalb schreiben

$$g' g^{-1} = -{}^1/_4\, y' y^{-1}, \quad g = y^{-1/4}.$$

Unsere Näherung für die Eigenfunktion nimmt also folgende Form an:

$$\psi = y^{-1/4} \cos \frac{1}{K} \int^x y^{1/2}\, dx. \tag{6}$$

Wir kommen jetzt zu der Frage, wie die Energiewerte E_n und die Integrationskonstante in (4) zu bestimmen sind, damit ψ wirklich eine Eigenfunktion des Problems approximiert. Zur Beantwortung genügt es nicht nur die Eigenschaften von ψ zu betrachten, schon weil ψ in x_1 und x_2 unendlich wird, und für $x < x_1$ und $x > x_2$ komplexe Werte annimmt. Wir wollen deshalb die Lösung von (1) in der Nähe von x_1

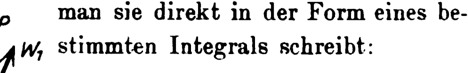
betrachten. Wenn y' in x_1 den Wert α annimmt und wenn wir $x - x_1$ mit ξ bezeichnen, nimmt (1) in der Umgebung von x_1 die Form an

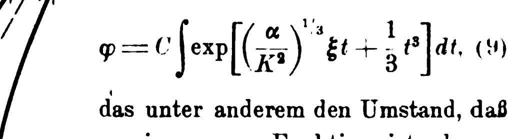
$$\varphi'' + \frac{\alpha}{K^2}\,\xi\,\varphi = 0. \tag{7}$$

Die Lösung dieser Gleichung [1]) kann in der Form

$$\varphi = \xi^{1/2} Z_{1/3}\left(\tfrac{2}{3}\sqrt{\alpha}/K \,.\, \xi^{3/2}\right) \tag{8}$$

dargestellt werden, wo Z eine Lösung der Besselschen Differentialgleichung bezeichnet. Die Diskussion gestaltet sich aber einfacher, wenn man sie direkt in der Form eines bestimmten Integrals schreibt:





$$\varphi = C\int \exp\left[\left(\frac{\alpha}{K^2}\right)^{1/3}\xi t + \frac{1}{3}t^3\right] dt, \tag{9}$$

das unter anderem den Umstand, daß φ eine ganze Funktion ist, besser hervortreten läßt als der Ausdruck (8). Das Integral (9) stellt für alle ξ eine Lösung dar, wenn der Integrationsweg sich asymptotisch den Richtungen mit dem Argument $\pm\pi/3, \pi$ anschließt (vgl. Fig. 1). Man sieht weiter leicht ein, daß das entlang der Kurve W_1 erstreckte Integral für negatives reelles ξ mit wachsendem ξ dem Wert Null zustrebt und also der in der Wellenmechanik gesuchten Partikularlösung von (1) entspricht.

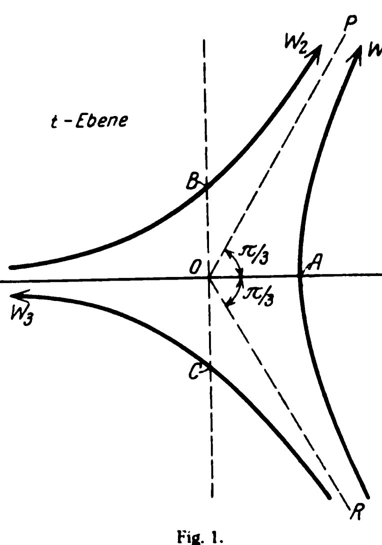


Fig. 1.

Erstreckt man das Integral geradeaus von R bis O und dann von O bis P, so erhält man, indem man den Integranden nach Potenzen von ξ entwickelt und den Faktor $C = -i$ stellt:

$$\varphi = 3^{-1/6}\,\Gamma\left(\frac{1}{3}\right) + 3^{1/6}\,\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)\left(\frac{\alpha}{K^2}\right)^{1/3}\xi + \cdots \left(\frac{\alpha}{K^2}\right)\xi^3 + \cdot \tag{10}$$

Wichtig sind die asymptotischen Entwicklungen für große Werte des Arguments $\left(\frac{\alpha}{K^2}\right)^{1/3}\xi$. Diese bekommt man einfach mit Hilfe der Sattel-

[1]) Für die Literatur über diese Gleichung und ihre Lösungen vgl. z. B. Watson, Theory of Bessel functions, S. 188 ff., Cambridge 1922.

punktmethode[1]). Für negativ reelles ξ brauchen wir den Sattelpunkt bei $A\left[OA = \sqrt{\left(\frac{\alpha}{K^2}\right)^{1/3}|\xi|}\right]$ und die Linie steilsten Abfalls, an dem entlang das Integral zu erstrecken ist, wird ein Hyperbelast W_1, dessen Asymptoten OP und OR sind. Man findet leicht

$$\varphi = \sqrt{\pi}\left[\left(\frac{\alpha}{K^2}\right)^{1/3}|\xi|\right]^{-1/4}\exp\left[-\frac{2}{3}\left(\frac{\alpha}{K^2}\right)^{1/2}|\xi|^{3/2}\right]. \tag{11}$$

Für positiv reelles ξ brauchen wir die Sattelpunkte B und C

$$\left[OB = OC = \sqrt{\left(\frac{\alpha}{K^2}\right)^{1/3}\xi}\right].$$

Die Linien steilsten Abfalls sind die Kurvenäste dritten Grades W_2 und W_3 und das Integral ist sowohl über W_2 wie über W_3 zu erstrecken. Man erhält so den von (11) verschiedenen[2]) asymptotischen Ausdruck

$$\varphi = 2\sqrt{\pi}\left[\left(\frac{\alpha}{K^2}\right)^{1/3}\xi\right]^{-1/4}\cos\left[\frac{2}{3}\left(\frac{\alpha}{K^2}\right)^{1/2}\xi^{3/2} - \pi/4\right]. \tag{12}$$

Diesen Ausdruck können wir nun sofort mit dem Ausdruck vergleichen, in den (6) für α-Werte übergeht, die sich nicht zu weit von x_1 entfernen. Man hat da zu setzen $y = \frac{\alpha}{K^2}\xi$ und findet sofort:

$$\psi = \left(\frac{\alpha}{K^2}\right)^{-1/4}\xi^{-1/4}\cos\left[\frac{2}{3}\left(\frac{\alpha}{K^2}\right)^{1/2}\xi^{3/2} - \beta\right], \tag{13}$$

wo $-\beta$ die zunächst noch unbestimmt gelassene Integrationskonstante im Integral (4) darstellt. Ein Vergleich zwischen (12) und (13) ergibt nun sofort, daß nur für $\beta = \pi/4$ die durch (6) dargestellte Funktion näherungsweise die von der Wellenmechanik verlangte Partikularlösung von (1) darstellen wird, d. h. ψ muß in der Form

$$\psi = y^{-1/4}\cos\left[\frac{1}{K}\int_{x_1}^{x} y^{1/2}\,dx - \pi/4\right] \tag{14}$$

geschrieben werden können. Dabei haben wir die zulässige Einschränkung eingeführt, daß $\varphi(x_1)$ positiv ist[3]).

---

[1]) Vgl. etwa Courant-Hilbert, Mathematische Physik, S. 435.

[2]) Sogenanntes Stokessches Phänomen, vgl. Watson, Bessel functions, S. 201.

[3]) Daß es tatsächlich erlaubt war, für den Verlauf von φ in der Nähe von x_1 die einfache Gleichung (7) zu betrachten, folgt, sobald man annehmen darf, daß $y'(x_1)(x_2 - x_1)$, $y''(x_1)(x_2 - x_1)$ usw. von derselben Größenordnung sind, wie die Werte, die y zwischen x_1 und x_2 annimmt. Die genauere Untersuchung

Eine ganz ähnliche Betrachtung wie die obige läßt sich nun auch für den anderen Umkehrpunkt durchführen, und man sieht leicht ein, daß der Ausdruck (6), damit ψ eine Eigenfunktion approximiert, ebenfalls in der Form

$$\psi = y^{-1/4} \cos\left[\frac{1}{K}\int_{x_2}^{x} y^{1/2}\,dx - \pi/4 \pm \pi/2\right] \tag{15}$$

muß geschrieben werden können. Das Plus- oder Minuszeichen gilt, je nachdem $\varphi(x_2)$ positiv oder negativ ist.

Die Bedingung dafür, daß (14) und (15) dieselbe Funktion darstellen, lautet

$$\frac{1}{K}\int_{x_1}^{x} y^{1/2}\,dx - \pi/4 = \frac{1}{K}\int_{x_2}^{x} y^{1/2}\,dx - \pi/4 \pm \pi/2 + m\,2\,\pi, \tag{16}$$

wo m eine ganze Zahl ist. Hieraus folgt sofort

$$\int_{x_1}^{x_2} y^{1/2}\,dx = K\pi\,(2\,m \pm \tfrac{1}{2})$$

oder, wenn man auf beiden Seiten mit 2 multipliziert, das klassische Phasenintegral einführt, und für K seinen Wert $h/2\,\pi$ einsetzt:

$$2\int_{x_1}^{x_2} y^{1/2}\,dx = \oint p\,dx = (2\,m + \tfrac{1}{2})\,h. \tag{17}$$

Hieraus entnehmen wir, daß unsere angenäherte Darstellung (6) der Schrödingerschen Eigenfunktionen gerade denjenigen Energiewerten entspricht, die in der Sprache der alten Quantentheorie einer halbzahligen Quantisierung entsprechen würden. Die relative Genauigkeit dieser Energiewerte wird von höherer Größenordnung als $1/n$ sein (im allgemeinen wohl $1/n^2$), während die durch ganzzahlige Quantisierung berechneten Energiewerte sich im allgemeinen um Größen von der relativen Ordnung $1/n$ von den Schrödingerschen Eigenwerten unterscheiden[1]).

---

zeigt nämlich, daß, wenn man ξ etwa von der Größenordnung $(x_2 - x_1)/n^{2/5}$ annimmt, d. h. wenn (13) und (6) nur von der relativen Größenordnung $n^{-2/5}$ voneinander abweichen, die Abweichungen der Ausdrücke (11) und (12) von der Funktion (10) ebenfalls von der relativen Größenordnung $n^{-2/5}$ sind, und daß außerdem für negatives ξ das φ in (11) schon wie $\exp(-n^{2/5})$ klein geworden ist.

[1]) Nehmen wir nämlich an, daß $y'(x)(x_2 - x_1)$ im Gebiete $x_1 < x < x_2$ von derselben Größenordnung wie y in diesem Gebiet ist, so wird der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Nullpunkten der Funktion (6) von dem Abstand der entsprechenden Nullpunkte in der Schrödingerschen Eigenfunktion

Wir haben damit ein gewisses Verständnis für den aus mehreren Beispielen bekannten Umstand gewonnen, daß halbzahlige Quantisierung eine bessere Annäherung an die Resultate der Quantenmechanik gewährt als ganzzahlige.

§ 2. Zur praktischen Berechnung der Eigenfunktionen. Unsere Überlegungen geben uns eine leichte angenäherte Bestimmung der Eigenfunktionen in die Hand, die von praktischem Nutzen sein dürfte in Fällen, wo diese sich nicht mittels elementarer Funktionen ausdrücken lassen. Benutzen wir nämlich im Bereiche $x_1 < x < x_2$ die Funktion

$$\varphi = y^{-1/4} \cos\left(\int_{x_1}^{x} \sqrt{y}\, d x - \pi/4\right), \quad x_1 < x < x_2, \tag{18a}$$

deren Werte graphisch ermittelt werden können, sobald y bekannt ist, so darf man in der nächsten Umgebung der Umkehrpunkte selbst schreiben [vgl. (10), (12) und (13)]:

$$\varphi = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{\alpha_1}{K^2}\right)^{-1/6}\left[3^{-1/6}\,\Gamma\left(\frac{1}{3}\right) + 3^{1/6}\,\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)\left(\frac{\alpha_1}{K^2}\right)^{1/3}(x - x_1) + \cdots\right], \quad x \text{ nahe an } x_1. \tag{18b}$$

$$\varphi = (-1)^n \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{\alpha_2}{K^2}\right)^{-1/6}\left[3^{-1/6}\,\Gamma\left(\frac{1}{3}\right) - 3^{1/6}\,\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)\left(\frac{\alpha_2}{K^2}\right)^{1/3}(x - x_2) + \cdots\right], \quad x \text{ nahe an } x_2. \tag{18c}$$

Dabei ist $\alpha_1 = y'(x_1)$, $\alpha_2 = y'(x_2)$, $n =$ Anzahl Nullpunkte zwischen x_1 und x_2. Diese Formeln bestimmen die Tangenten an die φ-Kurve in den Biegungspunkten x_1 und x_2.

Der exponentielle Abfall von φ für $x < x_1$ und $x > x_2$ ist gegeben durch die Formeln

$$\varphi = \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha_1}{K^2}\right)^{-1/4}(x_1 - x)^{-1/4} \exp\left[-\frac{2}{3}\left(\frac{\alpha_2}{K^2}\right)^{1/2}(x_1 - x)^{3/2}\right], \quad x < x_1, \tag{18d}$$

$$\varphi = \frac{(-1)^n}{2}\left(\frac{\alpha_2}{K^2}\right)^{-1/4}(x - x_2)^{-1/4} \exp\left[-\frac{2}{3}\left(\frac{\alpha_2}{K^2}\right)^{1/2}(x - x_2)^{3/2}\right], \quad x > x_2. \tag{18e}$$

---

nur um kleine Größen von der Ordnung $(x_2 - x_1)/n^3$ verschieden sein. Bei Anwendung von (6) wird daher der Fehler im Abstand vom kleinsten zum größten Nullpunkt von der Ordnung $(x_2 - x_1)/n^2$ sein, d. h. klein im Vergleich mit dem Abstand zweier sukzessiver Nullpunkte. Eine relative Änderung des Energiewertes von der Größenordnung $1/n$ würde eine Verzerrung der Nullpunktslagen hervorrufen, die mit den Eigenschaften der Eigenfunktionen in der Nähe der beiden Umkehrpunkte unvereinbar wäre.

Anstatt des expliziten Gebrauchs der Formeln (18b bis e) ist es aber noch einfacher, einmal für alle die Funktionswerte des Integrals

$$\omega(\xi) = \frac{-i}{2\sqrt{\pi}} \int_{W_1} \exp\left(\xi t + \frac{1}{3} t^3\right) dt \tag{18f}$$

für Werte von $\xi = -\infty$ bis etwa zum ersten Nullpunkte von $\omega(\xi)$ auszuwerten (vgl. die Funktionstabelle auf S. 840) und in der Umgebung der Umkehrpunkte für φ die folgenden Ausdrücke zu benutzen:

$$\varphi(x) = \left(\frac{\alpha_1}{K^2}\right)^{-1/6} \omega\left[\left(\frac{\alpha_1}{K^2}\right)^{1/3} (x - x_1)\right], \quad \text{von } x = -\infty \text{ bis zum ersten Nullpunkt,} \tag{18g}$$

$$\varphi(x) = (-1)^n \left(\frac{\alpha_2}{K^2}\right)^{-1/6} \omega\left[\left(\frac{\alpha_2}{K^2}\right)^{1/3} (x_2 - x)\right], \quad \text{vom } n\text{-ten Nullpunkt bis zu } x = \infty. \tag{18h}$$

Ich habe die Näherungsformeln (18) auf den Fall des harmonischen Oszillators angewandt und gefunden, daß sie sogar schon für $n = 1$ und $n = 0$ uns in den Stand setzen, die Eigenfunktionen mit beträchtlicher Genauigkeit zu konstruieren.

§ 3. Verhältnis zur systematischen Näherungsmethode. Die mittels elementarer Überlegungen abgeleitete Funktion (6) zeigt eine enge Verbindung auf mit dem von Brillouin[1]) und Wentzel[2]) behandelten Verfahren zur sukzessiven Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen, bei dem die Lösung der Hamiltonschen Differentialgleichung den ersten Schritt bildet. Diese Autoren machen für die Lösung von (1) den Ansatz:

$$\varphi = \exp\left[\frac{i}{K}(S_0 + K S_1 + K^2 S_2 + \cdots)\right] \tag{19}$$

und man findet leicht

$$S_0' = \pm \sqrt{y}, \quad S_0 = \pm \int \sqrt{y}\, dx,$$

$$S_1' = \frac{i}{2} \frac{S_0''}{S_0'}, \quad S_1 = \frac{i}{2} \log S_0' = \frac{i}{4} \log y + \text{const.}$$

Bricht man bei der zweiten Näherung ab, so bekommt man also

$$\varphi = y^{-1/4} \exp\left(\pm \frac{i}{K} \int \sqrt{y}\, dx\right). \tag{20}$$

Das Plus- und Minuszeichen entsprechen zwei Partikularlösungen, und die durch (6) dargestellte Funktion entspricht eben der halben Summe dieser

---

[1]) L. Brillouin, C. R. 183, 24, 1926.
[2]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. 38, 518, 1926.

zwei Lösungen[1]). Das interessante ist nun, daß die Funktion (6) gar keine eindeutige Funktion von der Art der anzunähernden Eigenfunktion ist. Sie kann letztere nur im Bereich $x_1 < x < x_2$ vorstellen, und zwar wenn man die Integrationskonstante in der in § 1 angegebenen Weise bestimmt: die Umkehrpunkte selbst aber sind singuläre Stellen und die Funktion kehrt nicht zu ihrem alten Wert zurück, wenn die Variable sie umkreist. Weiter entnimmt man aus den Formeln (18), daß die durch (6) approximierte Eigenfunktion im Gebiete außerhalb der Umkehrpunkte durch andere angenäherte Lösungen von (1) approximiert wird, für $x < x_1$ z. B. durch

$$\varphi = \frac{1}{2}(-y)^{-1/4} \exp\left(\frac{-1}{K}\int_x^{x_1} \sqrt{-y}\, dx\right). \tag{21}$$

Es sei hier noch bemerkt, daß es keinen praktischen Nutzen hätte, zur Berechnung der Eigenfunktion den Ausdruck (21) der einfacheren Formel (18d) vorzuziehen. Zwar gehorcht er der Differentialgleichung (1) genauer; wegen des raschen exponentiellen Abfalls fällt der Unterschied aber nicht ins Gewicht.

Das Wesen der Vieldeutigkeit der Funktionen, die man durch das Näherungsverfahren (19) erhält, wird klar, wenn man die Differentialgleichungen aufschreibt, denen die sukzessiven Näherungen gehorchen. So befriedigen die Funktionen (6) und (20) die Differentialgleichung

$$\varphi'' + \left(\frac{y}{K^2} - \frac{5y'^2 - 4yy''}{16y^2}\right)\varphi = 0. \tag{22}$$

In den Umkehrpunkten hat (22) singuläre Stellen. In einem Gebiet, das endlich von ihnen entfernt ist, fallen die Lösungen von (22) bis auf Größen von der Ordnung K^2 mit den Lösungen von (1) zusammen, in ihrer Nähe sind sie aber ganz verschieden. Aus der Mathematik ist bekannt, wie vorsichtig man sein soll, wenn die Lösung einer Differentialgleichung mittels der Lösung einer „angenäherten" Differentialgleichung untersucht wird[2]). Eben in unserem Fall stellt die Lösung von (22) in

[1]) Um (6) sofort mittels der von Wentzel explizite herangezogenen Riccatischen Gleichung $\frac{h}{2\pi i}y' = p^2 - y^2$ zu bekommen (l. c. S. 518), darf man als erste Näherung nicht $y_0 = \pm p$ setzen, sondern muß etwa

$$y_0 = i p \operatorname{tg}\left(\frac{2\pi}{h}\int p\, dx\right)$$

schreiben.

[2]) Vgl. z. B. Schlesinger, Differentialgleichungen, S. 199 ff.

einiger Entfernung von den Umkehrpunkten zwar jemals einen asymptotischen Ausdruck einer Lösung von (1) dar; dieselbe Partikularlösung von (1) wird aber in verschiedenen Teilen der x-Ebene durch verschiedene Partikularlösungen von (22) approximiert. Es scheint daher, daß die schöne von Wentzel benutzte Methode zur Berechnung der Eigenwerte durch Betrachtung des komplexen Integrals $\oint \frac{\varphi'}{\varphi} dx$ um die Umkehrpunkte herum, wobei für φ die sukzessiven Approximationen (19) benutzt werden, einer näheren Begründung bedarf. Die durchgeführten Beispiele lassen allerdings vermuten, daß sie einwandfrei ist. Wendet man sie auf die genäherte Lösung (20) an, so gerät man sofort zur Vorschrift der halbzahligen Quantisierung.

§ 4. Anwendung auf Zentralbewegungen. Für eine räumliche Zentralbewegung läßt sich nach Schrödinger das Problem zurückführen auf die Bestimmung der Eigenwerte und Eigenfunktionen der Differentialgleichung

$$\varphi'' + \frac{y}{K^2}\varphi = 0, \quad y = 2m(E - V(r)) - \frac{K^2 k(k+1)}{r^2}, \qquad (23)$$

wo die azimutale Quantenzahl k die ganzzahligen Werte 0, 1, 2 ... annehmen kann und wo $V(r)$ die potentielle Energie der Zentralkraft vorstellt.

Wenn zwei Umkehrpunkte r_1 und r_2, für die $r \neq 0$, vorhanden sind — wenn $k \neq 0$, wird das in den vorkommenden Problemen der Fall sein —, ist das Problem ganz analog dem in § 1 und 2 behandelten, denn der Umstand, daß der Bereich der Variablen r sich hier von 0 nach ∞ erstreckt, wird für die in Frage stehende Approximation keine Änderungen nötig machen. In den in der Atomtheorie vorkommenden Problemen aber, wo die Serienterme oder Röntgenniveaus durch ein Zentralfeld beschrieben werden können, begegnet man häufig dem Fall, daß die Voraussetzungen auf die die Güte der in § 1 und 2 beschriebenen Approximation basiert war, nicht mehr erfüllt sind und daß die Berechtigung einer halbzahligen Quantisierung des radialen Phasenintegrals beim ersten Anblick fraglich erscheint. Ich denke hier an die Fälle, wo k gleich 0,1 oder 2 ist und die bei nicht-wasserstoffähnlichen Termen den sogenannten eindringenden Bahnen entsprechen. Die Funktion y hat in diesen Fällen ein sehr steiles Maximum ganz nahe an dem kleinsten Umkehrpunkte r_1 — für $k = 0$, wo r_1 gleich Null geworden ist, wird sie sogar für $r = 0$ unendlich groß —, und die Anwendung der Differential-

gleichung (7) zur Diskussion der Eigenfunktion in der Nähe dieses Punktes wird illusorisch. Man kann aber in diesen Fällen eine einfache annähernde Beschreibung des Verlaufs der Eigenfunktion in der Nähe von $r = 0$ geben, die für die meisten praktischen Zwecke ausreichen wird, und die zu gleicher Zeit zeigt, in welchem Sinne die halbzahlige Quantisierung aufrechterhalten werden kann. Um zu dieser Beschreibung zu gelangen, bemerken wir, daß in der Nähe des kleinsten Umkehrpunktes r_1 und des Maximums von y (für $k = 0$ heißt das in der Nähe von $r = 0$) das Kraftfeld mit großer Annäherung ein Coulombsches ist, und daher durch das Potential

$$V(r) = -\frac{N e^2}{r} + a \tag{24}$$

beschrieben werden kann. Dabei bezeichnet N eine effektive Kernladung, während die Konstante a ein Maß für die sogenannte äußere Abschirmung gibt. Sie ist gewöhnlich klein, verglichen mit dem Maximalwert von $y/2m$. Für die wasserstoffunähnlichen Bahnen ist nun auch der Eigenwert E klein, verglichen mit diesem Maximalwert, und wir dürfen daher behaupten, daß für r-Werte, die von der Größenordnung r_1 oder kleiner sind, die y-Funktion (23) angenähert durch die Formel

$$\frac{y}{K^2} = \frac{2 m N e^2}{K^2} \frac{1}{r} - \frac{k(k+1)}{r^2} \tag{25}$$

wiedergegeben werden kann. Nehmen wir als Längeneinheit den Radius $\frac{K^2}{m e^2}$ der ersten „Wasserstoffbahn", so nimmt die Differentialgleichung (23) folgende Form an:

$$\varphi'' + \left(\frac{2N}{r} - \frac{k(k+1)}{r^2}\right) \varphi = 0. \tag{26}$$

Sie entspricht offenbar den parabolischen Bahnen in einem Coulombschen Feld. Diejenige Partikularlösung von (26), die für $r = 0$ nicht unendlich wird, läßt sich folgendermaßen mittels der Besselschen Funktion von der Ordnung $2k + 1$ ausdrücken:

$$\varphi = \sqrt{r}\, J_{2k+1}\left(\sqrt{8 N r}\right). \tag{27}$$

Indem wir z. B. von den bei Jahnke-Emde gegebenen Formeln Gebrauch machen und von den dort angegebenen asymptotischen Reihen $P_p(x)$ und $Q_p(x)$ (siehe S. 90) nur das erste Glied berücksichtigen, erhalten wir für (27) die asymptotische Darstellung

$$\varphi = \pi^{-1/2} (2N)^{-1/4} r^{1/4} \cos\left[\sqrt{8 N r} + \frac{2k(k+1) + \frac{3}{8}}{\sqrt{8 N r}} - \pi\left(k + \frac{1}{2}\right) - \pi/4\right]. \tag{28}$$

Besonders für $k = 0$ und $k = 1$ gilt diese Formel noch mit beträchtlicher Genauigkeit auch für solche r-Werte, für die die Darstellung (25) noch zulässig ist.

Jetzt betrachten wir die Werte, welche die angenäherte Lösung (6) der Differentialgleichung (1) in demselben r-Gebiete annehmen würde, d. h. wir führen den Gleichung (13) in § 1 entsprechenden Schritt aus. Dazu setzen wir:

$$\frac{y}{K^2} = \frac{2N}{r} - \frac{l^2}{r^2}, \tag{29}$$

wobei wir l vorläufig noch unbestimmt lassen, und berechnen das Integral $\frac{1}{K}\int_{r_1}^{r} \sqrt{y}\,dr$, wobei der Umkehrpunkt $r_1 = l^2/2N$ zu nehmen ist. Man findet:

$$\frac{1}{K}\int_{r_1}^{r} \sqrt{y}\,dr = 2\sqrt{2Nr - l^2} - 2l \operatorname{arc\,tg} \sqrt{\frac{2Nr}{l^2} - 1} = \sqrt{8Nr} + \frac{2l^2}{\sqrt{8Nr}} - \pi l,$$

wobei im letzten Ausdruck Terme der relativen Größenordnung $1/r$ vernachlässigt sind. Mit derselben Genauigkeit nimmt jetzt die Funktion (6) die Form an:

$$\psi = (2N)^{-1/4} r^{1/4} \cos\left(\sqrt{8Nx} + \frac{2l^2}{\sqrt{8Nx}} - \pi l - \beta\right), \tag{30}$$

wobei $-\beta$ wieder die im Integral (4) unbestimmte Integrationskonstante bedeutet. Ein Vergleich zwischen (28) und (30) lehrt nun, daß (6) tatsächlich die Eigenfunktion approximiert, wenn man, wie in § 1,

$$\beta = \pi/4 \tag{31}$$

setzt und außerdem die Annahme macht:

$$l = k + \tfrac{1}{2}. \tag{32}$$

Wir werden so dazu geführt, zur angenäherten Lösung von (23) das mechanische Problem zu betrachten, für das der radiale Impuls p_r gegeben ist durch

$$p_r^2 = y = 2m\left(E - V(r) - \frac{K^2}{2m}\frac{(k+\frac{1}{2})^2}{r^2}\right). \tag{33}$$

Bekanntlich entspricht (33) eben der klassischen Gleichung für den radialen Impuls in einer Zentralbewegung, wenn man den Drehimpuls

des Teilchens halbzahlig quantisiert hat. Da nun der Unterschied zwischen den Termen in (23) und (33), die k enthalten, kaum ins Gewicht fällt, sobald man r-Werte in Betracht zieht, die in einiger Entfernung vom Maximum der y-Funktion liegen, wollen wir als angenäherte Lösung von (23) wiederum den Ausdruck (18a) ansehen, wo aber für y die Funktion (33) eingesetzt wird.

Auf den größten Umkehrpunkt r_2 können wir sodann wieder die Überlegungen des § 1 anwenden und wegen (15) werden wir so wieder zu den Gleichungen (16) und (17) geführt. Die halbzahlige Quantisierung erweist sich also, auch für die kleinsten Werte der azimutalen Quantenzahl, als die natürliche Methode zur annähernden Berechnung der Eigenwerte[1]).

Zur tatsächlichen Konstruktion der Eigenfunktionen von (23) hat man nun wie folgt zu verfahren. Für die allerkleinsten Werte von r benutzt man

$$\varphi = \sqrt{\pi r}\, J_{2k+1}(\sqrt{8 N r}). \tag{34a}$$

An diese Funktion hat man dann die Funktion

$$\varphi = y^{-1/4} \cos\left(\int_{r_1}^{r} \sqrt{y}\, d r - \pi/4\right) \tag{34b}$$

anzuschließen, wobei y durch (33) gegeben ist. In dem zweiten Umkehrpunkte und jenseits davon kann man dann weiter die alten Formeln (18c) und (18e) oder (18h) benutzen.

Die Überlegungen in diesem Paragraphen dürften einige Hilfe leisten bei dem Problem der Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten in den Serien- und Röntgenspektren. Mittels der von **Fues** und **Hartree** angewandten Methode kann man nämlich ein Zentralfeld konstruieren, so daß die beobachteten Terme einer halbzahligen Quantisierung des Azimutal- und Radialimpulses entsprechen. Mit Hilfe dieses Feldes lassen sich dann mit gewisser Annäherung die zugehörigen Eigenfunktionen konstruieren, mit deren Benutzung man wieder die den Übergängen zugeordneten charakteristischen Schwingungsamplituden ausrechnen kann.

---

[1]) Will man sich bei Anwendung der Formel (6) an den Ausdruck (23) für y halten, d. h. setzt man in (29) $l^2 = k(k+1)$, so hätte man die Quantenvorschrift derart zu ändern, daß $\frac{1}{h}\oint \sqrt{y}\, d r + \sqrt{k(k+1)} - \left(k + \frac{1}{2}\right) = n + \frac{1}{2}$ (n ganzzahlig) gesetzt wird.

Anhang. Herr M. van der Held ist so freundlich gewesen, die durch Gleichung (18f) definierte Funktion $\omega(\xi)$ numerisch zu berechnen. Er findet folgende Werte:

ξ	ω	ξ	ω	ξ	ω	ξ	ω	ξ	ω
— 9,0	$4,4 \cdot 10^{-9}$	— 1,9	0,071	— 0,8	0,299	0,3	0,761	1,4	0,871
— 5,0	0,00019	— 1,8	0,082	— 0,7	0,333	0,4	0,803	1,5	0,823
— 4,0	0,0017	— 1,7	0,096	— 0,6	0,369	0,5	0,843	1,6	0,761
— 3,5	0,0045	— 1,6	0,110	— 0,5	0,408	0,6	0,877	1,7	0,688
— 3,0	0,0121	— 1,5	0,127	— 0,4	0,451	0,7	0,901	1,8	0,603
— 2,5	0,028	— 1,4	0,144	— 0,3	0,493	0,8	0,931	1,9	0,507
— 2,4	0,034	— 1,3	0,164	— 0,2	0,538	0,9	0,944	2,0	0,403
— 2,3	0,039	— 1,2	0,186	— 0,1	0,584	1,0	0,950	2,1	0,290
— 2,2	0,045	— 1,1	0,211	0	0,629	1,1	0,947	2,2	0,172
— 2,1	0,054	— 1,0	0,239	+ 0,1	0,674	1,2	0,933	2,3	0,048
— 2,0	0,062	— 0,9	0,268	+ 0,2	0,719	1,3	0,907	2,4	— 0,079

Für die Normierung der Eigenfunktionen hat folgendes Integral Interesse:

$$\int_{-\infty}^{+2,3} \omega^2 d\xi = 1,54.$$

Magnetospektroskopische Untersuchungen an Nickeldrähten mit kurzen Hertzschen Wellen.

Von **H. Israël** in Marburg a. d. Lahn.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 14. September 1926.)

Mit den Mieschen Löschfunkensendern werden kurze elektrische Wellen hergestellt von etwa 30 cm bis 2 m Wellenlänge; mit diesen werden $\mu_{\varkappa}$-Spektren von Nickeldrähten von 0,6 und 1,2 mm Durchmesser bestimmt; ferner wird der Einfluß der magnetischen Vorgeschichte auf die magnetischen Spektren untersucht.

I. Theorie. Die Theorie der magnetischen Spektroskopie steht in völliger Analogie zur gewöhnlichen (elektrischen) Spektroskopie. Durch Kombination der Schwingungsgleichung eines Magnetons

$$J\ddot{\beta} + p\dot{\beta} + mR\beta = m\mathfrak{H}\sin\vartheta \text{ [1]} \tag{1}$$

mit den durch Einführung der magnetischen Leitfähigkeit erweiterten Maxwellschen Gleichungen gelangt man in einfacher, hier nicht weiter auszuführender Rechnung[2], zu den folgenden magnetischen Dispersionsformeln:

$$\mu = 1 + (\mu_\infty - 1)\frac{1 - N^2}{\Theta^2 N^2 + (1 - N^2)^2}, \tag{2}$$

$$\varrho = \frac{\mu_\infty - 1}{2\,T_0}\,\frac{\Theta N^2}{\Theta^2 N^2 + (1 - N^2)^2}, \tag{3}$$

wo μ_∞ die (Anfangs-)Permeabilität für konstante Felder, $N = \frac{T_0}{T} = \frac{\lambda_0}{\lambda}$ das Verhältnis der Eigenwelle zur Störungswelle, Θ ein Maß für die Reibung darstellen. In Fig. 1 ist der Verlauf dieser Größen dargestellt, berechnet für $\mu_\infty = 2$ und $\Theta = 0,5$ [3]. Der Messung zugänglich sind nicht μ und ϱ selbst, sondern Kombinationen derselben, die sogenannten „scheinbaren“ Permeabilitäten

$$\mu_\varkappa = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} + \varrho', \tag{4}$$

$$\mu_n = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} - \varrho' \text{ [4]}, \tag{5}$$

Aus ihnen kann man leicht μ und ϱ selbst rechnerisch bestimmen.

[1]) Es bedeuten: J Trägheitsmoment, p Koeffizient der Reibung, m magnetisches Moment, R Richtkraft, $\mathfrak{H}$ Außenfeld, β Drehwinkel des Magnetons, ϑ Winkel zwischen $\mathfrak{H}$ und R.

[2]) Genaueres bei W. Arkadiew, Magnetische Spektroskopie, Moskau 1924 (russisch), und W. Arkadiew, Phys. ZS. **14**, 928, 1913.

[3]) Die Figur ist entnommen aus Arkadiew, Magnetische Spektroskopie.

[4]) Vgl. hierzu W. Arkadiew, ZS. f. Phys. **27**, 42, 1924.

II. Methode. Die Bestimmung des μ_x-Spektrums der Nickeldrähte geschah nach einer von Gans und Loyarte[1]) ausgearbeiteten Methode und beruhte auf der Bestimmung des Wechselstromwiderstandes der Nickeldrähte aus dem Dämpfungsdekrement der Resonanzkurven. μ_x berechnet sich dann nach der Formel

$$\mu_x = (\mathfrak{d}\,L)^2\,\frac{n}{\pi\,w}, \tag{6}$$

$\mathfrak{d}$ Dämpfungsdekrement, L Selbstinduktion, n Schwingungszahl, w Ohmscher Widerstand. Als Selbstinduktion kommt nur die sogenannte „äußere“, durch die geometrische Konfiguration des Lechersystems bedingte in Betracht.

III. Apparatur. Zur Erzeugung kurzer Wellen mit möglichst geringer Dämpfung wurden die bekannten Mieschen Erreger benutzt[2]). Da ihr Bau und ihre Wirkungsweise hinreichend genau bekannt sind, braucht darauf nicht näher eingegangen zu werden. Fig. 2 a ist daher ohne nähere Beschreibung verständlich.

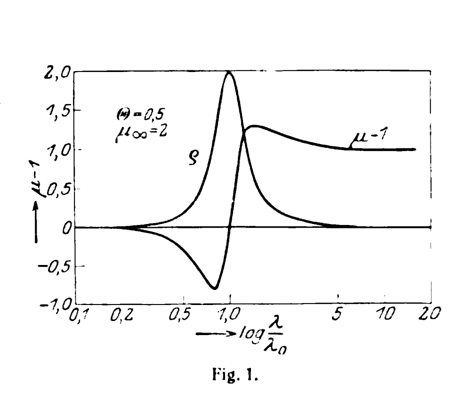


Fig. 1.

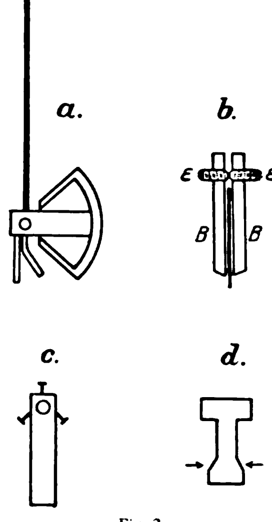


Fig. 2.

Jeder dieser Erreger besitzt einen beschränkten Schwingungsbereich: es waren deshalb, um ein genügend großes Wellenspektrum zur Verfügung zu haben, mehrere Erreger von verschiedenen geometrischen Dimensionen nötig. Nach den Angaben von Weichmann[3]) wurden im hiesigen Institut neun solche Löschfunkensender angefertigt.

Die Maße sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

---

[1]) R. Gans und R. Loyarte, Ann. d. Phys. **64**, 209, 1921.
[2]) G. Mie, Phys. ZS. **11**, 1035, 1910. H. Rukop, Ann. d. Phys. **42**, 489, 1913.
[3]) R. Weichmann, Ann. d. Phys. **66**, 501, 1921.

Erreger	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
d mm . . .	5	5	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4
l mm . . .	80	50	34	30	29	23	21	17,5	15
cm	200	200	110	125	130	110	75	65	60
	120	100	50	40	40	35	30	25	25

Hier bezeichnet *l* den Abstand von der Mitte der Elektrodenfläche (Durchmesser *d*) bis zum Ende der quadrantenförmigen Kondensatorflächen; vgl. Fig. 2a und 2b.

Sehr wichtig für die Konstanz des Funkens und damit der ausgestrahlten Intensität ist es, daß die Elektroden möglichst plan sind und sich peinlichst genau gegenüberstehen. Sorgfältiges Abdrehen der Flächen auf einer rasch laufenden Drehbank war ausreichend, um sie genügend plan zu machen.

Die Parallelstellung der Elektrodenflächen geschah durch eine kleine in den einen Messingbarren eingebaute Justiervorrichtung. Während die eine Elektrode ein Gewinde trug und ins Messing eingeschraubt wurde, hatte die andere die in Fig. 2d gezeichnete Gestalt. An dem sich nach unten konisch verdickenden Teil greifen drei Stellschrauben an, je um 120^0 gegeneinander geneigt, die bei genügendem Spielraum eine große Variation der Flächenstellung der zweiten Elektrode ermöglichen. Auf diese Weise gelingt es ohne Schwierigkeit, die beiden Flächen so zu stellen, daß sie vom Funken vollkommen gleichmäßig bedeckt werden. Bei einem Abstand der Flächen von $^1/_{100}$ bis $^3/_{100}$ mm bedeutet das eine Genauigkeit der Flächenorientierung von etwa $^1/_{1000}$ mm Höchstfehler. Durch eine Schutzhülle aus Metall, die auf den Messingbarren aufgelötet ist, wird der Erreger gasdicht. Zuweilen wurde diese Hülle etwas dickwandiger genommen und die Justierschräubchen an ihr angebracht. Hierdurch war die Anordnung etwas vereinfacht. Vgl. die Fig. 3, aus der man deutlich den ganzen Bau des Erregers erkennt.

Als Elektrodenmaterial erwies sich Kupfer bei weitem am günstigsten. Bei Messingfunkenstrecken war der Funke nur kurze Zeit konstant. Diese Erscheinung, die auch Rukop[1]) fand, ist so zu erklären, daß bei Messing der eine Bestandteil der Legierung stärker angegriffen wird als der andere, und sich deshalb auf der Fläche sehr bald Erhöhungen und Vertiefungen bilden; die Folge ist Verschlechterung des Funkens.

Einige Schwierigkeiten beim Einjustieren der Erreger bereitete die schlechte Qualität des Leuchtgases; Vorgelege aus Chlorcalcium zum

[1]) H. Rukop, l. c.

Trocknen und Natronkalk zur Absorption der Kohlensäure waren unbedingt erforderlich.

War alles in Ordnung, so konnten bis zu 5000 ballistische Einzelbeobachtungen gemacht werden, ohne daß eine Nachregulierung des Funkens oder ein Abdrehen der Flächen nötig war. Diese Zahl ist wesentlich höher, als sie in den Arbeiten von Rukop und Weichmann angegeben ist. Der Grund liegt in der Verbesserung durch die Justierbarkeit der einen Elektrodenfläche. Bei den großen Erregern für lange

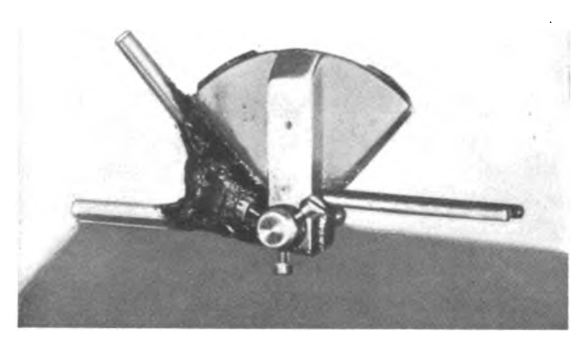


Fig. 3.

Wellen war die Zahl der möglichen Einzelbeobachtungen bis zur Unbrauchbarkeit der Flächen geringer, vermutlich deshalb, weil bei größerer Kapazität diese vom Funken stärker in Anspruch genommen werden.

Als Energiequelle für den Primärkreis des Funkeninduktors diente eine Mittelfrequenzmaschine von 500 Perioden.

Die Messung von Wellenlänge und Dämpfung geschah mit dem Lecherschen Doppeltdrahtsystem in der üblichen Anordnung. Durch zwei Metallbrücken von 10 cm Durchmesser und 2 mm Dicke, von denen die eine fest, die andere mikrometrisch verschiebbar war, wurden auf den Drähten rechteckige Schwingungskreise verschiedener Länge abgegrenzt. Der Drahtabstand betrug 10 mm, der Fehler bei der Bestimmung des Brückenabstandes weniger als $^1/_{10}$ mm. Ein guter Kontakt zwischen Brücken und Drähten war durch entsprechend angebrachte Preßfedern gewährleistet.

Für die erste Meßreihe an Drähten von 1,2 mm Durchmesser waren die beiden Lechersysteme (Kupferdraht und Nickeldraht) völlig gleich gebaut. Für die zweite Messung an Drähten von 0,6 mm Durchmesser, die noch die Abhängigkeit des magnetischen Spektrums von der Magnetisierung berücksichtigen sollte, wurde an dem zweiten Lechersystem eine verschiebbare Magnetisierungsspule angebracht.

Das ganze System hatte die in Fig. 4 schematisch gezeichnete Gestalt: das Holzgestell mußte die doppelte Länge bekommen, da auf ihm noch die Entmagnetisierungsspule Platz finden sollte. Diese hatte mindestens die Länge der zu entmagnetisierenden Drähte und mußte die Drähte während der Messung vollkommen frei lassen. *B B* sind die Brücken, die an Holzklötzen befestigt sind. Die Drähte *d* durchsetzen die Brücken und laufen dann an der Stelle, wo der Meßbereich zu Ende ist, über einen Haken *h*. Dieser ist an eine Messingstange *m* angeschraubt; an ihrem Ende trägt sie ein Gewinde; mittels der Schraube *S* werden nun die Drähte so stark gespannt, daß sie kein merkliches Durchhängen mehr zeigen. *s* ist ein Spanndraht, der ein Durchbiegen des Holzgestelles infolge der Spannung wieder ausgleicht.

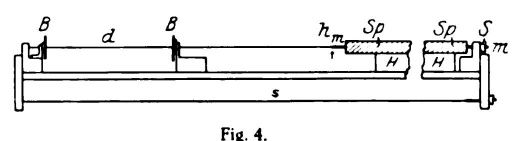


Fig. 4.

Auf der Verlängerung des Holzgestelles ruht die Entmagnetisierungsspule *Sp*, getragen durch den Holzrahmen *H H*. Dieser läuft in einer Führung, so daß die Entmagnetisierungsspule längs des ganzen Systems verschoben werden kann, ohne zu ecken und die Drähte zu berühren; das ist nötig, da die Drähte sorgfältig vor Verletzungen und Knicken zu schützen sind, wenn gute Resonanzkurven möglich sein sollen. Die Entmagnetisierungsspule war 1,20 m lang und hatte 4221 Windungen, also 35,2 Windungen pro Zentimeter. Die Sättigung des Nickels ist bei 502 Gauß erreicht. Es mußte also, um sauber zu entmagnetisieren, bei Feldern begonnen werden, die über diesem Sättigungsfeld liegen. Durch Flüssigkeitswiderstände war es möglich, die Stromstärke so zu regulieren, daß das Feld in der Spule stetig von 600 Gauß auf 0,02 Gauß abnahm. Entmagnetisiert wurde mit Wechselstrom.

Als Indikator für die Wellen diente ein Thermoelement aus Eisenkonstantandrähten von 0,0196 mm Durchmesser. Die Anordnung war die bekannte Kreuzform nach Klemencic[1]).

Das Galvanometer war ein hoch astasiertes Panzergalvanometer nach Paschen von 16 Ohm innerem Widerstand[2]). Die Empfindlichkeit betrug $4{,}2 \cdot 10^{-9}$ Ampere pro Skalenteil bei 2 m Skalenabstand. Die Ablesung erfolgte ballistisch, um die Funkenstrecke nicht zu lange belasten zu müssen. Die Ablesung des ersten Umkehrpunktes konnte bei

[1]) Klemencic, Wied. Ann. **42**, 416, 1891.

[2]) Das Galvanometer war uns von der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft überlassen worden, der wir an dieser Stelle unseren Dank dafür aussprechen.

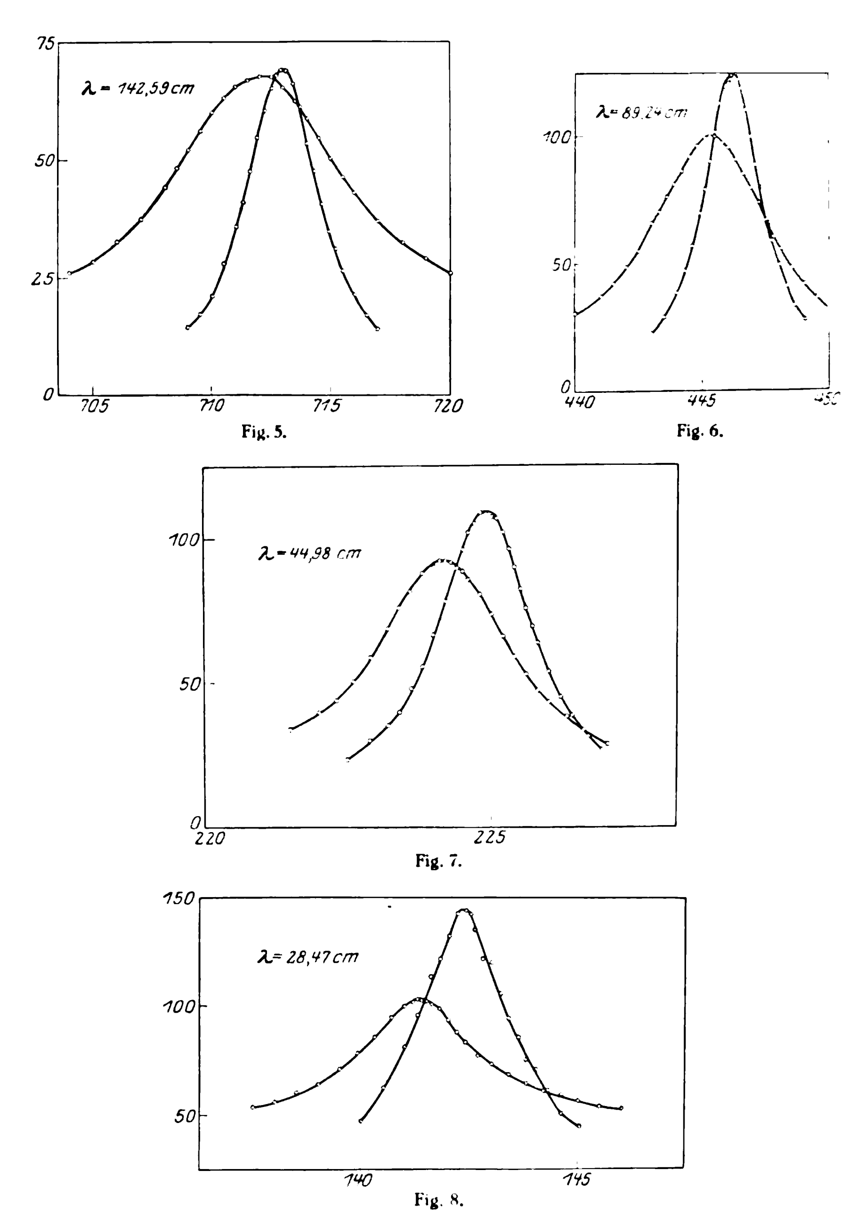


Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

einiger Übung auf 0,5 Proz. geschehen. Die Ausschläge bei Resonanzstellung der Brücken überstiegen im allgemeinen nicht 200 Skalenteile, d. h. 3 Grad. Eine Korrektion der Galvanometerausschläge war deshalb nie nötig.

Tabelle 1.

Cu l mm	Cu a	Cu $\mathfrak{d}$	Ni l mm	Ni a	Ni $\mathfrak{d}$
709	14,5	—	704	26	—
709,5	17	—	705	28,5	—
710	21,2	0,017 18	706	32,6	—
710,5	28	0,017 78	707	37,5	0,040 55
711	35,8	0,017 81	708	44	0,041 35
711,3	41	0,017 09	708,5	48	0,041 60
711,6	48,5	0,018 20	709	52	0,041 90
711,9	54,5	0,016 97	709,5	56	0,042 30
712,2	61	—	710	60	0,043 65
712,5	65	—	710,5	63	—
712,7	68	—	711	65,5	—
712,9	69	—	711,5	67	—
713,1	69	—	712	67,5	—
713,4	66	—	712,5	67,5	—
713,7	61	—	713	65,5	—
714	53,5	0,017 60	713,5	62,5	—
714,3	47	0,018 55	714	58,5	0,041 50
714,6	40,5	0,017 03	714,5	54,5	0,040 75
714,9	35,5	0,017 30	715	50,5	0,040 25
715,5	30	0,017 60	716	43	0,039 83
715,5	27	—	717	37	0,040 75
716	21,2	0,017 45	718	32,5	0,040 10
716,5	17,5	—	719	29	—
717	14,2	—	720	26	—

Mittel $\mathfrak{d}_{Cu} = 0{,}017\,55 \pm \mathbf{0{,}000\,10}$ Mittel $\mathfrak{d}_{Ni} = 0{,}041\,21 \pm \mathbf{0{,}000\,64}$

$\mu_x = 7{,}5 \pm \mathbf{0{,}8}$.

Die fetten Zahlen geben den mittleren wahrscheinlichen Wert an.

Zwischen Galvanometer und Erreger standen zwei Metallschirme, die direkte Strahlung abschirmten. Diese war bei fehlenden Schutzschirmen so stark, daß die Resonanzkurven völlig überdeckt wurden. Zu dieser Störung kam noch eine zweite: Die Ausschläge zeigten zu Anfang trotz der Schirme ganz willkürliche Schwankungen, obwohl Erregermaschine und Sender völlig in Ordnung waren. Eine Erdung aller zur Empfangsapparatur gehörigen Teile zeigte nur geringe Besserung. Erst nachdem alles auf Glas gesetzt war, verschwanden die Störungen, ein Beweis, daß es sich um unkontrollierbare Kriechströme durch den Fußboden handelte. Die Galvanometerleitung war gut verdrillt und bis ans Galvanometer heran durch Metallschlauch geschützt.

IV. Messungen und Ergebnisse. Die Ausrechnug des Dekrementes geschah nach der bekannten Zenneckschen Formel:

$$\mathfrak{d} = 2\pi \frac{\lambda_r - \lambda}{\lambda} \sqrt{\frac{\alpha}{\alpha_r - \alpha}}.$$

Tabelle 2.

Cu			Ni		
l mm	a	$\mathfrak{b}$	l mm	a	$\mathfrak{b}$
443	22,5	—	441	37	—
443,5	29,3	—	441,5	42	—
444	39	0,020 25	442	48,5	0,040 70
444,3	47,3	—	442,5	55	0,040 35
444,6	57	0,020 30	443	65,5	—
444,9	69,7	0,020 10	443,3	70	0,040 75
445,1	79,6	0,020 00	443,6	76	0,040 70
445,3	90	0,019 80	443,9	81	0,040 50
445,5	101,5	0,019 82	444,2	86	—
445,7	113	—	444,5	92	—
445,9	118,5	—	444,8	96,5	—
446	120	—	445,1	99,5	—
446,1	122,5	—	445,3	100	—
446,2	123,5	—	445,5	100	—
446,3	124,5	—	445,6	100	—
446,4	123	—	445,8	97,5	—
446,5	119	—	446	95,5	—
446,7	108	—	446,3	91	—
446,9	97	0,019 95	446,6	85,5	0,041 10
447,1	89	0,020 30	446,9	80	0,042 10
447,3	80	—	447,2	74,5	—
447,5	67	0,019 55	447,5	67	0,040 25
447,7	59,5	0,020 02	447,8	61	0,039 90
448	50	0,020 30	448,1	56	0,040 00
448,3	41,5	0,020 33	448,5	48,5	0,038 70
448,6	34	—	449	42,5	0,039 00
449	28,5	—	449,5	37,5	—

Mittel $\mathfrak{b}_{Cu} = 0{,}020\,06 \pm \mathbf{0{,}000\,05}$ Mittel $\mathfrak{b}_{Ni} = 0{,}040\,34 \pm \mathbf{0{,}000\,17}$

$\mu_x = 8{,}6 \pm \mathbf{0{,}12}.$

$\frac{\lambda_r - \lambda}{\lambda}$ ist das Maß für die „Verstimmung“ des Schwingungkreises gegenüber der Resonanzstellung; λ und α bedeuten Brückenabstand und Ausschlag in Skalenteilen, λ_r und α_r das gleiche für Resonanzstellung.

Der Restausschlag ließ sich nie ganz zum Verschwinden bringen und betrug meist ein bis einige Prozent vom Maximalausschlag. War er in einem großen Gebiet rechts und links der Resonanzkurve konstant, so konnte man annehmen, daß er auch in dem schmalen Gebiet einer solchen Kurve der gleiche blieb, so daß die Ausschläge einfach um den Restausschlag zu groß erschienen. Sie wurden dann durch Subtraktion desselben korrigiert. Kurven, bei denen der Restausschlag keine Konstanz zeigte, wurden zur μ_x-Bestimmung nicht benutzt.

Die Größe des Maximalausschlages bei Resonanzstellung war bei den Kupfer- und Nickeldrähten sehr verschieden infolge der verschieden

Tabelle 3.

Cu			Ni		
l mm	a	$\mathfrak{d}$	l mm	a	$\mathfrak{d}$
222,5	23,4	—	221	33	—
222,9	28,8	—	221,5	35,5	—
223,2	35,1	0,030 75	222	39,5	—
223,4	39,9	0,030 80	222,3	43,5	0,044 75
223,6	48,9	0,030 70	222,6	50,5	0,044 25
223,8	55,6	0,030 40	222,9	58,5	0,043 30
224	66	0,030 28	223,2	68,5	0,043 00
224,2	78	0,030 00	223,4	76	0,043 50
224,4	90	0,029 28	223,6	82	—
224,5	96	0,028 45	223,8	88	—
224,6	102	—	224	90	—
224,8	108	—	224,1	92	—
225	108,5	—	224,2	92	—
225,1	107	—	224,3	92	—
225,2	102	—	224,4	90,5	—
225,3	96	—	224,5	88,5	—
225,4	90	0,030 95	224,6	86	—
225,5	82,2	0,029 68	224,8	80,5	—
225,6	76	0,029 76	225	73,5	0,044 65
225,7	69,9	0,029 83	225,2	66	0;043 75
225,8	63,9	0,029 80	225,4	59	0,043 25
226	54	0,030 10	225,6	53	0,043 40
226,2	45	0,029 78	225,8	47,5	0,043 30
226,4	39,6	—	226	43,5	0,044 00
226,6	31,5	—	226,3	38,5	0,045 10

Mittel $\mathfrak{d}_{Cu} = 0{,}030\,04 \pm \mathbf{0{,}000\,17}$ Mittel $\mathfrak{d}_{Ni} = 0{,}043\,85 \pm \mathbf{0{,}000\,19}$

$$\mu_x = 8{,}0 \pm \mathbf{0{,}17}.$$

starken Absorption, daher wurde die Empfindlichkeit des Galvanometers durch passende Nebenschlüsse variiert.

Die Wellenlängen, die sich aus den beiden Resonanzkurven ergaben, stimmten nicht genau überein. Dies kommt daher, daß die schon oben erwähnte, durch magnetische Materialeigenschaften bedingte „innere" Selbstinduktion nicht exakt gleich Null ist [1]). Doch sind die Abweichungen zu gering, um daraus ein μ_n-Spektrum zu berechnen in Anbetracht der sonstigen Fehler.

In den Fig. 5 bis 8 und den dazu gehörigen Tabellen 1 bis 4 sind einige solche Einzelmessungen als Beispiele angeführt. Es bedeuten: l den Brückenabstand, a den Ausschlag und $\mathfrak{d}$ das berechnete Dekrement. Die beiden Resonanzkurven sind jeweils übereinander gezeichnet; die breitere ist immer die Nickelkurve.

Die angeführten Beispiele geben einen Überblick über die Art und Genauigkeit der Messungen. Die Lage des Maximums einer Resonanz-

[1]) Vgl. hierzu W. Arkadiew, ZS. f. Phys. 28, 12, 1924.

Tabelle 4.

Cu			Ni		
l mm	a	$\mathfrak{d}$	l mm	a	$\mathfrak{d}$
136	23	—	138	56	—
138	30	—	138,5	60	—
139	38	—	139	64	0,072 40
140	51	0,057 50	139,5	71	0,073 00
140,5	69	0,060 60	139,9	78	0,072 25
141	89	0,059 30	140,3	85	0,068 50
141,3	106	0,059 00	140,7	94,5	0,065 40
141,6	126	0,059 25	141	100	—
141,8	135	—	141,2	102	—
142	146	—	141,4	103	—
142,2	158	—	141,6	100	—
142,4	159	—	141,8	99	—
142,5	157	—	142	93,5	0,070 00
142,6	150	—	142,2	88	0,067 60
142,8	135	—	142,4	84	0,068 60
143	132	0,059 10	142,7	77	0,069 20
143,2	118	0,058 60	143	73,5	0,074 70
143,4	105	0,058 70	143,4	68,5	—
143,6	95	0,060 20	143,8	64,5	—
143,8	84	0,059 60	144,2	61	—
144	79	—	144,6	59	—
144,3	68	—	145	56,5	—
144,6	56	—	145,5	54	—
145	50	—	146	53	—

Mittel $\mathfrak{d}_{Cu} = 0{,}059\,19 \pm \mathbf{0{,}000\,27}$ Mittel $\mathfrak{d}_{Ni} = 0{,}070\,17 \pm \mathbf{0{,}000\,90}$

$\mu_x = 8{,}04 \pm \mathbf{0{,}7}$.

kurve wurde graphisch ermittelt; dies war genauer als direkte Bestimmung durch die Messung, da die Kurven in dem sehr schmalen Scheitelgebiet leicht kleine Ungenauigkeiten zeigten. Zur Bestimmung der Dekremente wurden die Kurvenstücke von etwa $^1/_3$ bis $^2/_3$ der Maximalhöhe auf beiden Seiten benutzt; diese Teile schlossen sich am exaktesten der theoretischen Form einer Resonanzkurve an. Durch starkes Auseinanderziehen der Kurven beim Aufzeichnen konnten die geringsten Abweichungen festgestellt werden. Kleine Ungenauigkeiten wurden dann graphisch ausgeglichen, stärker herausfallende Punkte zur Dekrementbestimmung nicht benutzt.

Der mittlere wahrscheinliche Fehler von μ_x betrug bei langen Wellen 1 bis 3 Proz.; nach kürzeren Wellen hin stieg er langsam an und erreichte im Höchstfall bei den kürzesten Wellen etwa 6 bis 8 Proz. Dieses Größerwerden des Fehlers ist leicht erklärlich: Die Differenz der Dekremente wird immer kleiner, während die Fehler der einzelnen Dekremente die gleichen sind und eher noch anwachsen; vgl. z. B. die

Tabelle 5.

μ_x-Spektrum eines Nickeldrahtes von 1,16 mm Durchmesser[1]).

Nr.	λ cm	$\mathfrak{d}_x + \mathfrak{d}_{Ni}$	$\mathfrak{d}_x + \mathfrak{d}_{Cu}$	$\mathfrak{d}_{Ni} - \mathfrak{d}_{Cu}$	$\mathfrak{d}_{Cu}$ ber.	$\mathfrak{d}_{Ni}$	μ_x
1	179,54	0,05186	0,02630	0,02556	0,00483	0,03039	7,00
2	174,52	4570	1714	2856	480	3330	8,67
3	163,94	4174	1762	2412	461	2873	8,87
4	153,69	4308	2048	2260	446	2706	6,51
5	147,52	4084	1831	2253	437	2690	6,69
6	142,59	4121	1755	2366	430	2796	7,51
7	136,77	4072	1840	2232	421	2653	7,02
8	130,50	4306	2167	2139	411	2550	6,81
9	126,67	4105	2015	2090	405	2495	6,71
10	121,46	5474	3139	2335	396	2731	8,38
11	112,65	4535	2364	2171	382	2553	7,91
12	104,24	4285	2139	2146	363	2509	8,26
13	100,65	4006	2078	1928	361	2289	7,10
14	96,07	3977	2162	1815	353	2168	6,68
15	92,93	3996	2048	1958	347	2305	7,80
16	89,24	4034	2006	2028	340	2368	8,59
17	82,70	4047	2141	1906	327	2233	8,25
18	75,31	3692	1933	1759	312	2017	7,78
19	72,77	3752	1973	1779	307	2086	8,16
20	71,61	3732	1856	1876	304	2180	9,09
21	68,08	4049	2241	1808	297	2105	8,88
22	62,80	3685	1966	1719	284	2003	8,72
23	55,05	3775	2099	1676	267	1943	9,35
24	53,76	3703	2024	1679	264	1943	9,58
25	52,87	3745	1977	1768	262	2030	10,54
26	52,44	4070	2201	1869	261	2130	11,81
27	52,19	3894	2128	1766	260	2026	10,71
28	51,76	3873	2285	1538	259	1797	8,49
29	51,65	3811	2458	1353	259	1612	6,87
30	51,60	3975	2713	1262	259	1521	6,12
31	51,47	3833	2286	1547	258	1805	8,64
32	51,12	3982	2286	1696	257	1953	10,18
33	50,47	4016	2278	1738	255	1993	10,74
34	49,40	4173	2483	1690	253	1943	10,43
35	48,21	4141	2552	1589	250	1839	10,02
36	47,75	4317	2800	1517	249	1766	8,91
37	47,44	3924	2536	1388	248	1636	7,70
38	47,31	4577	3040	1537	248	1785	9,19
39	47,20	4394	2737	1657	247	1904	10,48
40	46,77	4406	2833	1573	246	1819	9,65
41	46,36	4188	2758	1430	245	1675	8,26
42	46,14	4382	2990	1392	245	1637	7,95
43	45,77	4328	2965	1363	244	1607	7,70
44	45,59	4575	3137	1438	243	1681	8,46
45	45,44	4535	2976	1559	243	1802	9,75
46	45,22	4604	3080	1524	242	1766	9,41
47	44,98	4385	3004	1381	242	1623	7,99
48	44,73	4565	3158	1407	241	1647	8,28

[1]) Der Übersichtlichkeit halber sind von den Dekrementen nur die von 0 verschiedenen Stellen angegeben, z. B statt 0,02146: 2146.



Nr.	λ cm	$b_x + b_{Ni}$	$b_x + b_{Cu}$	$b_{Ni} - b_{Cu}$	b_{Cu} ber.	b_{Ni}	μ_x
49	44,49	0,04554	0,02969	0,01585	0,00240	0,01825	10,60
50	44,02	4519	3082	1437	239	1676	8,71
51	43,78	4719	3352	1367	238	1605	8,03
52	43,68	4660	3208	1452	238	1680	8,82
53	43,39	4519	2889	1630	237	1867	10,96
54	42,93	4798	3255	1543	236	1779	10,06
55	42,83	4715	3259	1456	236	1692	9,12
56	42,32	4557	3143	1414	234	1648	8,76
57	42,14	4736	3300	1436	234	1670	9,03
58	42,08	4865	3418	1446	234	1680	9,15
59	42,01	4883	3204	1679	233	1912	12,00
60	41,68	4933	3432	1501	232	1733	9,83
61	41,20	4778	3383	1395	231	1621	8,94
62	40,83	4866	3393	1473	230	1703	9,69
63	40,44	4968	3418	1550	229	1779	10,68
64	40,22	4598	3118	1480	228	1708	9,90
65	40,12	4758	3241	1517	228	1745	10,36
66	39,85	4923	3240	1683	227	1910	12,49
67	39,76	4745	3338	1407	227	1634	9,16
68	39,68	4711	3497	1214	227	1441	7,14
69	39,59	4863	3702	1161	226	1387	6,64
70	38,97	4881	3580	1301	225	1526	8,20
71	38,71	5036	3559	1477	224	1701	10,20
72	38,48	4879	3591	1288	223	1511	8,10
73	38,23	5383	4010	1373	223	1596	9,09
74	38,05	5129	3666	1463	222	1685	10,25
75	37,90	4953	3561	1392	222	1614	9,38
76	37,81	4897	3649	1248	221	1469	7,78
77	37,67	4941	3922	1019	221	1240	5,57
78	37,60	5030	3931	1099	221	1320	6,32
79	37,42	4945	3786	1159	220	1379	6,93
80	37,15	5075	3589	1486	219	1705	10,68
81	37,13	4748	3213	1535	219	1754	11,31
82	37,02	5169	3483	1686	219	1905	13,69
83	36,69	5330	3862	1468	218	1686	10,57
84	36,09	5210	3902	1308	216	1524	8,78
85	35,80	5070	3989	1081	215	1296	6,40
86	35,70	5181	4053	1128	215	1343	6,89
87	35,65	5503	4018	1485	215	1700	11,06
88	35,54	5848	4323	1525	215	1740	11,63
89	35,25	6453	4989	1464	214	1678	10,92
90	34,83	5191	3970	1221	213	1434	8,06
91	33,99	4910	3952	0958	210	1168	5,48
92	32,97	4894	3670	1224	207	1431	8,48
93	32,58	5419	3953	1466	205	1671	11,70
94	32,18	7438	6027	1411	204	1615	11,06
95	31,03	5178	4011	1167	201	1368	8,23
96	30,58	5449	4214	1235	199	1434	9,18
97	29,98	5749	4379	1370	197	1567	11,18
98	28,47	7017	5919	1098	192	1290	8,04

letzte der angeführten Messungen (Fig. 8). Die Höhen der einzelnen Kurven sind nicht miteinander vergleichbar, da die Empfindlichkeit des

Tabelle 6. μ_x-Spektrum eines unmagnetischen Nickeldrahtes von 0,6 mm Durchmesser.

Nr.	λ cm	$\mathfrak{d}_x + \mathfrak{d}_{Ni}$	$\mathfrak{d}_x + \mathfrak{d}_{Cu}$	$\mathfrak{d}_{Ni} - \mathfrak{d}_{Cu}$	$\mathfrak{d}_{Cu}$ ber.	$\mathfrak{d}_{Ni}$	μ_x
1	171,21	0,06485	0,02536	0,03949	0,00754	0,04703	7,17
2	159,73	6036	2180	3856	728	4584	7,30
3	151,30	6126	2244	3882	709	4591	7,73
4	140,24	5798	2252	3546	682	4228	7,07
5	134,38	5518	2152	3366	668	4034	6,72
6	129,26	5428	1963	3465	655	4120	7,29
7	125,19	5629	2174	3455	645	4100	7,45
8	120,65	5161	2333	2831	633	3464	5,52
9	114,75	5374	2031	3343	617	3960	7,58
10	111,76	6295	2752	3543	609	4152	8,56
11	102,06	5591	2204	3387	582	3969	8,56
12	90,04	5762	2423	3339	547	3886	9,30
13	79,24	5670	2510	3160	513	3673	9,45
14	74,42	5720	2600	3120	497	3617	9,75
15	70,58	4645	1955	2690	484	3174	7,92
16	65,74	4608	2034	2574	467	3041	7,82
17	62,59	5000	2015	2985	456	3441	10,50
18	59,96	5151	2089	3062	446	3508	11,38
19	54,89	4800	2066	2734	427	3161	10,10
20	52,24	4946	2341	2605	416	3021	9,69
21	48,16	5227	2653	2574	400	2974	10,19
22	43,29	5020	2558	2462	379	2841	10,35
23	39,80	6030	3547	2483	363	2846	11,29
24	36,28	7034	4633	2401	247	2748	11,55
25	31,48	6213	3973	2240	322	2562	11,64
26	27,98	7322	5050	2272	305	2577	13,17

Galvanometers für die Kupfer- und die Nickelmessung nicht die gleiche war (s. S. 849).

In den Tabellen 5 bis 7 sind die Ergebnisse der Messungen enthalten. Die erste Kolonne gibt die Nummer der Messung, die zweite die Wellenlänge; dann folgt in den nächsten fünf Kolonnen das Schema der Dekrementberechnung: $\mathfrak{d}_x + \mathfrak{d}_{Ni}$ ist das am Nickeldrahtkreis gemessene Dekrement, das sich zusammensetzt aus dem gesuchten $\mathfrak{d}_{Ni}$ und einem unbekannten Bestandteil $\mathfrak{d}_x$ [1]). Analoges gilt für $\mathfrak{d}_x + \mathfrak{d}_{Cu}$. Durch Differenz fällt $\mathfrak{d}_x$ heraus und man erhält $\mathfrak{d}_{Ni} - \mathfrak{d}_{Cu}$; $\mathfrak{d}_{Cu}$ läßt sich berechnen; man findet also endlich $\mathfrak{d}_{Ni}$. Die letzte Kolonne gibt die berechneten μ_x-Werte an.

In Fig. 9 ist das Ergebnis graphisch dargestellt. Als Abszisse ist der Logarithmus der Wellenlänge gewählt.

[1]) Vgl. R. Gans, l. c.

Tabelle 7. μ_x-Spektrum eines Nickeldrahtes von 0,6 mm Durchmesser nach Magnetisierung bis zur Sättigung.

Nr.	λ cm	$\mathfrak{b}_x + \mathfrak{b}_{Ni}$	$\mathfrak{b}_x + \mathfrak{b}_{Cu}$	$\mathfrak{b}_{Ni} - \mathfrak{b}_{Cu}$	$\mathfrak{b}_{Cu}$ ber.	$\mathfrak{b}_{Ni}$	μ_x
1	171,21	0,06698	0,02536	0,04162	0,00754	0,04916	7,83
2	159,73	6177	2180	3997	728	4725	7,75
3	151,30	6100	2244	3856	709	4565	7,64
4	140,24	6032	2252	3780	682	4462	7,88
5	134,38	5887	2152	3735	668	4403	8,00
6	129,26	5856	1963	3893	655	4548	8,88
7	125,19	5825	2174	3651	645	4296	8,18
8	120,65	5330	2333	2997	633	3630	6,06
9	114,75	5945	2031	3914	617	4531	9,93
10	111,76	6203	2752	3451	609	4060	8,18
11	102,06	5783	2204	3579	582	4161	9,41
12	90,04	6111	2423	3688	547	4235	11,05
13	79,24	5970	2510	3460	513	3973	11,06
14	74,42	5640	2600	3040	497	3537	9,33
15	70,58	5204	1955	3249	484	3733	10,95
16	65,74	5453	2034	3419	467	3886	12,74
17	62,59	5120	2015	3105	456	3561	11,25
18	59,96	5387	2089	3298	446	3744	12,97
19	54,89	5930	2066	3864	427	4291	18,61
20	52,24	5310	2341	2969	416	3385	12,17
21	48,16	5380	2653	2727	400	3127	11,26
22	43,29	5471	2558	2913	379	3292	13,90
23	39,80	6190	3547	2643	363	3006	12,60
24	36,28	7128	4633	2495	347	2842	12,35
25	31,48	5927	3973	1954	322	2276	9,19
26	27,98	7432	5050	2382	305	2687	14,31

Tabelle 8. μ_x-Spektrum von Nickel (0,6 mm), unmagnetisch.

Nr.	λ cm	$\mathfrak{b}_x + \mathfrak{b}_{Ni}$	$\mathfrak{b}_x + \mathfrak{b}_{Cu}$	$\mathfrak{b}_{Ni} - \mathfrak{b}_{Cu}$	$\mathfrak{b}_{Cu}$ ber.	$\mathfrak{b}_{Ni}$	μ_x
1	75,52	0,05256	0,02233	0,02033	0,00502	0,03525	9,13
2	68,00	4754	2164	2590	481	3071	7,79
3	59,72	5260	2258	3002	445	3447	11,04
4	51,22	4795	2213	2582	410	2992	9,70
5	41,23	5686	3185	2496	370	2866	11,05
6	29,03	7380	5120	2260	310	2570	12,62

μ_x-Spektrum von Nickel (0,6 mm), volle Remanenz.

Nr.	λ cm	$\mathfrak{b}_x + \mathfrak{b}_{Ni}$	$\mathfrak{b}_x + \mathfrak{b}_{Cu}$	$\mathfrak{b}_{Ni} - \mathfrak{b}_{Cu}$	$\mathfrak{b}_{Cu}$ ber.	$\mathfrak{b}_{Ni}$	μ_x
1	75,26	0,05281	0,02231	0,03050	0,00501	0,03551	9,26
2	68,00	5343	2164	3179	481	3660	10,93
3	62,20	5451	2306	3145	454	3599	11,55
4	56,29	5680	2341	3539	433	3972	15,55
5	49,88	5210	2325	2885	406	3291	12,05
6	41,03	6110	3185	2925	370	3295	14,61
7	32,85	6040	4070	1970	330	2300	8,93
8	28,87	6876	4586	2390	310	2600	13,00

Fig. 10 gibt die Ergebnisse der Tabellen 6 und 7 graphisch (untere und obere Kurve; über die mittlere Kurve sowie über die in der Figur ausgefüllt gezeichneten Punkte siehe weiter unten).

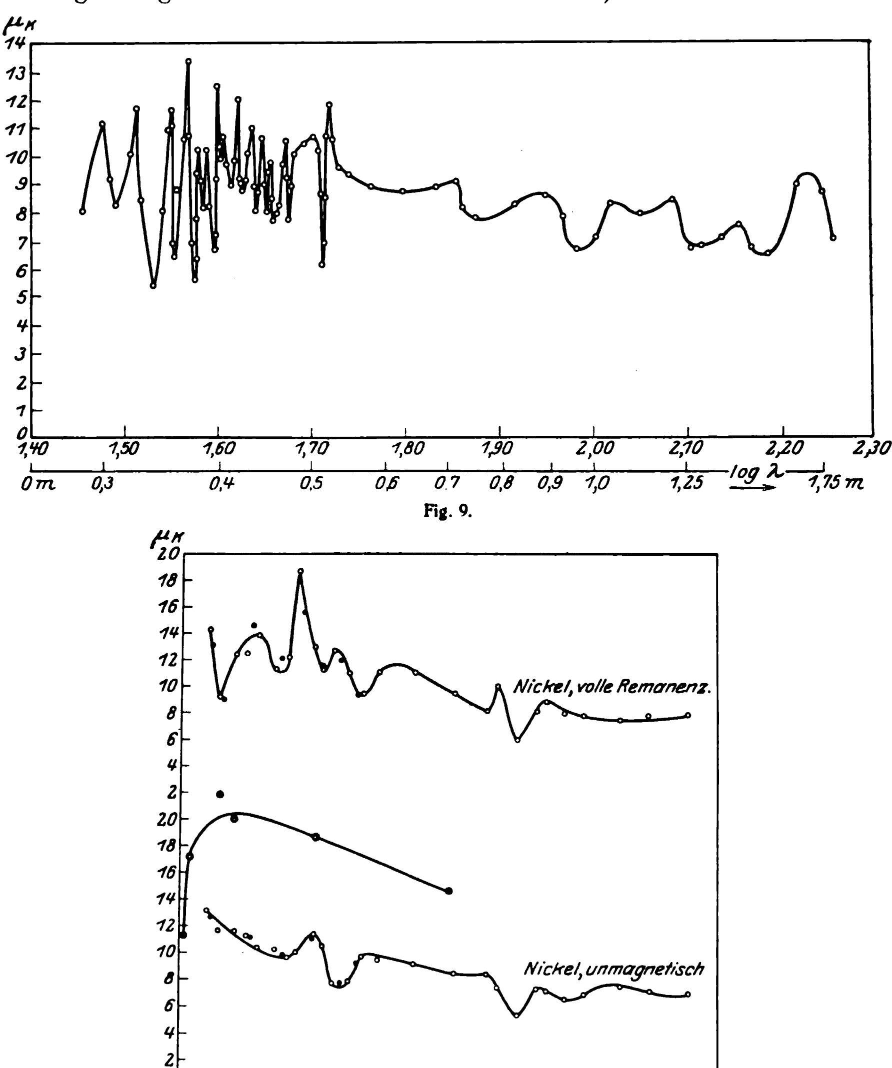


Fig. 9.

Fig. 10.

Die Bestimmung der Spektren geschah in der Weise, daß an jeder Stelle des Wellenlängenspektrums der Draht erst in unmagnetischem

Zustand untersucht, dann magnetisiert und bei voller Remanenz gemessen wurde; während der ganzen Untersuchung wurde also immer abwechselnd magnetisiert und entmagnetisiert. Um nun die Möglichkeit etwaiger Fehler auszuschließen, wurden in dem Gebiet, wo die Kurven voneinander abwichen, also von 80 cm Wellenlänge abwärts, nochmals einige charakteristische Punkte bestimmt, und zwar jetzt für die beiden Zustände des Materials nacheinander: erst für den unmagnetischen Fall, dann für volle Remanenz.

Das Ergebnis ist in Tabelle 8 enthalten (dazu die in Fig. 10 ausgefüllt gezeichneten Punkte). Die Übereinstimmung ist durchaus gut. Für den Fall voller Remanenz sind die Abweichungen etwas größer, vermutlich deshalb, weil die Remanenz nicht so exakt definiert ist, wie der unmagnetische Zustand.

III. Diskussion der Resultate. Der Verlauf des μ_x-Spektrums des Nickeldrahtes von 1,16 mm Dicke ist recht kompliziert (Fig. 9). Das ganze Spektrum zerfällt in zwei Teile: Oberhalb von 51 cm Wellenlänge zeigt es einige flache und verwaschene Maxima. Unterhalb dieser Wellenlänge liegen eine ganze Reihe sehr schmaler und scharf definierter Eigenschwingungsstreifen dicht nebeneinander. Eine Zuordnung der einzelnen Maxima nach Ober- oder Kombinationsschwingungen ist bei der Unübersichtlichkeit des Ganzen nicht möglich.

Arkadiew hat gezeigt, daß die magnetischen Spektren eine starke Abhängigkeit vom Drahtdurchmesser aufweisen und außerdem, daß sie bei zunehmender Drahtdicke verwaschener und komplizierter werden. Ein Vergleich zwischen den beiden Messungen (Fig. 9 und 10) zeigt in der Tat, daß das Spektrum des dickeren Drahtes wesentlich unübersichtlicher ist. Wichtig wäre es, den Einfluß des Drahtinnern auf die magnetischen Spektren zu untersuchen; dies könnte in der Weise geschehen, daß man vernickelte Kupferdrähte zur Messung benutzt. Es muß dann natürlich die Eindringungstiefe der Wellen kleiner sein, als die Dicke der Nickelschicht; die kommt für Nickel erst in Betracht für Wellen, die kürzer sind als 10 cm, da man die Schichtdicke bei Vernickelung nicht dicker als 4 bis 5 Tausendstel Millimeter machen kann, wenn sie homogen sein soll. Die Eindringungstiefe der bei den vorliegenden Messungen benutzten Wellen war wesentlich größer, wie man leicht berechnen kann. Ein Versuch dieser Art war also nicht möglich. Nicht unwesentlich für die Deutung der magnetischen Spektren wird die metallographische Beschaffenheit der Drähte sein. Es waren deshalb Versuche an Einkristalldrähten beabsichtigt, sie scheiterten aber daran, daß solche Drähte aus Nickel von keiner Firma geliefert werden konnten.

Da bisher die magnetische Vorgeschichte der untersuchten Drähte nicht berücksichtigt worden ist, wurde in der zweiten Meßreihe (Tabelle 6 und 7) ein μ_x-Spektrum an sorgfältig entmagnetisierten Drähten von 0,6 mm Dicke gemessen. Zugleich wurde ein Parallelversuch gemacht: Das Nickel wurde bis zur Sättigung magnetisiert und dann bei voller Remanenz ebenfalls μ_x bestimmt. Der Verlauf ist im ganzen der gleiche. Erst bei Wellen, kürzer als 80 cm, zeigt sich ein etwas abweichender Verlauf: Es treten einige Maxima auf, die beim unmagnetischen Drahte nicht zu finden sind. Die Größenordnung der μ_x-Werte ist in beiden Fällen dieselbe. Ein in den Drähten remanenter Magnetismus hat also auf das magnetische Spektrum derselben keinen nennenswerten Einfluß. Eine Erklärungsmöglichkeit der komplizierten Verhältnisse bei dem dickeren Drahte (erste Meßreihe, Tabelle 5) durch Remanenz ist daher nicht anzunehmen.

In Fig. 10 sind zum Vergleich die Messungen von Gans und Loyarte eingezeichnet (mittlere Kurve). Ihre μ_x-Werte liegen durchweg höher als die hier gemessenen. Die Punkte ihrer Messung liegen sehr weit auseinander; es ist daher wohl denkbar, daß ihnen dazwischen liegende Maxima und Minima entgangen sind. Sie finden ein Maximum bei $\lambda = 24{,}3$ cm. Die hier ausgeführte Messung zeigt nun ein allmähliches Ansteigen der μ_x-Kurve nach kurzen Wellen zu, am stärksten von 50 cm abwärts. Es ist dies als qualitative Bestätigung anzusehen; wenn auch die Lage und Höhe des Maximums, dem die Kurve offensichtlich zustrebt, infolge des Versagens der Erreger nicht mehr festgestellt werden konnte, so zeigt sich doch, daß es in der Gegend des Gansschen Maximums liegen wird. Die kleinen Maxima, die sich der ansteigenden Kurve überlagern, sind also gewissermaßen als Feinstruktur des Spektrums anzusehen.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer, für die Anregung zu vorliegender Arbeit und sein stets hilfsbereites Interesse während der Ausführung derselben, sowie für die Überlassung der Mittel des Instituts meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Dank schulde ich auch dem Vorlesungsassistenten, Herrn Dr. F. Strieder, für mancherlei Ratschläge technischer Art, die bei der Ausführung der Arbeit oft von Wert waren.

Die dynamischen Gleichungen von Mezscherski und die Bewegung eines Lichtquants.

Von **K. Schaposchnikow** in Iwanowo-Wosnessensk.

(Eingegangen am 16. September 1926.)

Der Verfasser identifiziert die beschleunigte Bewegung eines Lichtquants mit der Bewegung eines Körpers, der kontinuierlich seine Masse verlieren kann, und wendet auf diesen Fall die Bewegungsgleichungen von Mezscherski an. Außerdem wird auf eine kinematische Begründung des Begriffs der Grenzgeschwindigkeit hingewiesen.

Wenn man die Hypothese zuläßt, daß ein Elektron unter gewissen Bedingungen ein Lichtquant herausschleudern kann, so entsteht die Frage, nach welchen mechanischen Gesetzen sich die Bewegung des Lichtquants vollzieht, nämlich in dem Falle, wenn es das Elektron verläßt und dann seine volle Geschwindigkeit c (die Licht- oder Grenzgeschwindigkeit) erreicht. Wie kann man solche beschleunigte Bewegung des Lichtquants verstehen?

Nach der von Fedoroff und mir entwickelten Mechanik [1]) ist die Bewegung mit der Grenzgeschwindigkeit c durch eine singuläre Lösung der fundamentalen Differentialgleichung:

$$\frac{d\,m\,v}{d\,t} = F$$

gegeben. Deswegen kann diese Bewegung nicht als Grenzfall der $v < c$ entsprechenden Bewegungen betrachtet werden. Es ist wohl möglich, solche singuläre Lösung physikalisch so zu deuten [2]), daß ein Lichtquant sich überhaupt nur mit der Grenzgeschwindigkeit bewegen kann. Diese Hypothese, die zwar dem sinnreichen Modell des Lichtquants von J. J. Thomson vollkommen entspricht, ist aber rein mechanisch nicht leicht begreiflich.

Im folgenden weise ich auf eine Möglichkeit hin, die beschleunigte Bewegung des Lichtquants zuzulassen, ohne auf die Sonderheit der Bewegung mit der Grenzgeschwindigkeit, die in der folgenden Form:

$$c\frac{d\,m}{d\,t} = F \tag{1}$$

ihren Ausdruck findet, zu verzichten.

---

[1]) K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, ZS. f. Phys. **32**, 664, 1925; **34**, 402, 1925.

[2]) K. Schaposchnikow, Ebenda **36**, 73, 1926.



Die beschleunigte Bewegung eines Lichtquants betrachten wir auf Grund der Bewegungsgleichungen, die zuerst von Mezscherski[1]) abgeleitet und von ihm auf rein mechanische Fragen angewandt sind. Es sei mir hier gestattet, ganz kurz den Gedankengang von Mezscherski darzulegen. Er betrachtet die mit der Zeit veränderliche Masse eines Körpers, die sonst unabhängig von der Geschwindigkeit ist. Der Körper bewegt sich so, daß entweder zu seiner Masse kontinuierlich neue Massen anwachsen oder er selbst Teile seiner Masse verliert (der Fall einer Rakete). Bei solcher Zunahme und Abnahme erleidet der Körper gewisse Stöße, die man als Zusatzkräfte aufzufassen pflegt. Eine von solchen Zusatzkräften bekommt man auf folgendem Wege: es sei m die Masse des Körpers zur Zeit t, μ die Masse, die der Körper während der Zeit τ entweder erlangt ($\mu > 0$) oder verliert ($\mu < 0$). In beiden Fällen ergibt sich nach dem Impulserhaltungssatze:

$$m a + \mu \alpha = (m + \mu) x',$$
$$m b + \mu \beta = (m + \mu) y',$$
$$m c + \mu \gamma = (m + \mu) z'.$$

Hier bedeuten: a, b, c die Komponenten der Geschwindigkeit des Körpers zur Zeit t, bzw. x', y', z' zur Zeit $t + \tau$; α, β, γ die Komponenten der Geschwindigkeit der Masse μ zur Zeit t bei der Zunahme und zur Zeit $t + \tau$ bei der Abnahme.

Aus diesen Gleichungen bekommen wir:

$$m (x' - a) = \mu (\alpha - x') \quad \text{usw.}$$

Dividiert man mit t und geht man zur Grenze über, so ergibt sich, wenn man noch die Beziehung $\lim \mu/\tau = d m/d t$ beachtet:

$$m \frac{\delta^2 x}{\delta t^2} = \frac{d m}{d t} (\alpha - x') \quad \text{usw.}$$

Nach dem zweiten Prinzip der Newtonschen Mechanik stellen diese Ausdrücke die Komponenten der Zusatzkraft dar.

Es seien jetzt X, Y, Z die Komponenten der äußeren Kraft F. Dann ergibt sich schließlich:

$$m \frac{d^2 x}{d t^2} = X + \frac{d m}{d t} (\alpha - x') \quad \text{usw.} \tag{2}$$

Das sind die Gleichungen von Mezscherski, die gültig sind, wenn m unabhängig von der Geschwindigkeit ist

[1]) J. Mezscherski, Die Dynamik des materiellen Punktes von veränderlicher Masse, 1897 (russisch).

Wenn $\alpha = x'$ usw. ist, so folgt:

$$m \frac{d v}{d t} = F, \tag{3}$$

wo v die resultierende Geschwindigkeit und F die resultierende äußere Kraft bedeuten. Daraus ergibt sich in üblicher Weise:

$$E = \frac{m v^2}{2} + m \,.\, \text{const.}$$

Ein anderer Fall wird sich darbieten, wenn $\alpha = \beta = \gamma = 0$ und $v = c = \text{const}$ sind, in welchem

$$c \frac{d m}{d t} = F$$

und

$$E = m c^2 + \text{const.}$$

Unter der Bedingung, daß der Masse $m = 0$ die Energie $E = 0$ entspricht, folgt daraus:

$$E = m c^2. \tag{4}$$

Im allgemeinen betrachten wir die Geschwindigkeit (α, β, γ) als eine Funktion von v. Dann genügt eine einfache Voraussetzung in bezug auf den Verlauf dieser Funktion in ihren Grenzgebieten, um einen Boden (vielleicht nicht den einzigen) zu finden, auf dem sich die gesuchte Bewegung des Lichtquants aufbauen läßt. Diese Voraussetzung ist die folgende:

Wir nehmen an, daß (α, β, γ) sich bei genügend kleinen Geschwindigkeiten nur wenig von v unterscheiden, und zwar so, daß es wohl möglich ist, in den Gleichungen (2) $\alpha = x'$ usw. zu setzen. Wenn aber $v = c = \text{const}$ wird, so bekommen wir die Werte: $\alpha = \beta = \gamma = 0$. Betrachten wir nun zum Beispiel den Fall der abnehmenden Masse. Wenn $(\alpha, \beta, \gamma) = v$ ist, d. h. die entweichende Masse dieselbe Geschwindigkeit hat wie der materielle Punkt selbst, so findet in Wirklichkeit kein Verlust an Masse statt und wir haben den klassischen Fall der Bewegung mit konstanter Masse, die sich nach der Gleichung (3) vollzieht. Wenn aber $v = c = \text{const}$ wird, so erhalten wir, wie oben gezeigt wurde, die Gleichungen (1) und (4).

Wir sehen also, daß das von uns gestellte Problem, die beschleunigte Bewegung eines Lichtquants mechanisch verständlich zu machen, ohne auf die Gleichung (1) zu verzichten, als gelöst zu betrachten ist.

Wir wollen jetzt auf eine Spezialisierung der obigen Hypothese über den Verlauf der Funktion (α, β, γ) hinweisen. Es kann auch so sein,

daß (α, β, γ) für $c - v > \varepsilon$, wo ε eine genügend kleine positive Größe ist, immer den Wert v hat. Im Bereiche $c - c_1 = \varepsilon$ tritt aber ein sehr schneller Abfall der Funktion (α, β, γ) bis zur Grenze $(\alpha, \beta, \gamma) = 0$ ein, der doch mit keinem merklichen Energieanwachs verbunden ist. Dieser letzte Umstand erlaubt uns eine Schlußfolgerung zu ziehen, die nicht ohne Bedeutung ist. Es ist nämlich die Energie des Lichtquants für $v = c_1 = c - \varepsilon$:

$$E = \frac{m c_1^2}{2} + m \,.\, \mathrm{const.}$$

Nach dem oben Gesagten können wir diesen Ansdruck der Energie (4) gleichsetzen, also:

$$\frac{m c_1^2}{2} + m \,.\, \mathrm{const} = m c^2 = m c_1^2 \left(1 + \frac{2\varepsilon}{c_1}\right).$$

Daraus ergibt sich:

$$\mathrm{const} = \frac{c_1^2}{2}\left(1 + \frac{4\varepsilon}{c_1}\right),$$

und die Energie eines Lichtquants ist also für $v < c$ und $v = c$:

$$E_v = \frac{m v^2}{2} + \frac{m c_1^2}{2}\left(1 + \frac{4\varepsilon}{c_1}\right).$$

Sie erscheint als eine Summe von zwei Summanden, die für $v = c$ bis zur kleinen Größe von der Ordnung ε/c einander gleich werden. Wir hatten schon die Gelegenheit, darauf hinzuweisen [1]), daß eine solche Zerlegung der Energie in zwei Bestandteile in gewissem Sinne merkwürdig ist.

Der Fall (1) der Bewegung ist nur dann verständlich, wenn man c als eine Grenzgeschwindigkeit auffaßt. Nun haben wir gezeigt [2]), daß eine Verallgemeinerung der Prinzipien der klassischen Mechanik unbedingt eine Grenzgeschwindigkeit ergibt. Diese rein dynamische Begründung des Begriffs der Grenzgeschwindigkeit gilt aber nur dann, wenn die Masse mit der Geschwindigkeit anwächst. Nun ist der hier betrachtete Fall insofern von diesem verschieden, als m gar nicht von v abhängt. Es muß also der Beweis geliefert werden, daß nicht nur die Grenzgeschwindigkeit in dem letzteren Falle existiert, sondern daß sie auch denselben Wert hat wie im ersten Falle.

---

[1]) K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, ZS. f. Phys. **84**, 402, 1925.
[2]) K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, Ebenda **32**, 664, 1925.

Aus der Existenz der Grenzgeschwindigkeit für die Bewegungen, bei denen $dm/dv > 0$ ist, folgt, daß der klassische Ansatz für die Addition je zweier Geschwindigkeiten, die parallel zueinander sind:

$$v = v_1 + v_2,$$

nicht mehr zutrifft. Wir müssen uns bemühen, die Verallgemeinerung dieser Gleichung zu finden. Wie Popow[1]) kürzlich gezeigt hat, gibt es eine natürliche Verallgemeinerung in der Form:

$$v = \frac{v_1 + v_2}{1 + a v_1 v_2}. \tag{5}$$

Nur muß der hier a priori zulässige Wert $a = 0$ aus oben erwähnten Gründen ausgeschlossen sein. Aus der Voraussetzung $a < 0$ folgt, daß bei der Addition der zwei bestimmten und endlichen Geschwindigkeiten die resultierende unendlich wird. Aber dies ist auch unmöglich. Es bleibt also nur der Fall übrig, daß $a > 0$ ist. Unter dieser Bedingung gibt die Formel (5) die Grenzgeschwindigkeit

$$v = \frac{1}{\sqrt{a}}.$$

Es kommt hier eine rein kinematische Begründung des Begriffs der Grenzgeschwindigkeit vor, die ganz unabhängig von der jeweiligen Dynamik ist. In solcher Weise ergibt sich die gemeinsame Grenzgeschwindigkeit für alle Bewegungen, wenn wir die ganz natürliche Voraussetzung hinzufügen, daß in dynamisch verschiedenen Fällen die einzige Kinematik existiert.

Iwanowo-Wosnessensk, Polytechn. Inst., September 1926.

[1]) A. Popow, ZS. f. Phys. 38, 157, 1926,

Die Ableitung der Formel $n - 1/d = \text{const.}$[1] für schwach brechende Medien aus der Lichtquantentheorie.

Von **K. Schaposchnikow** in Iwanowo-Wosnessensk.

(Eingegangen am 16. September 1926.)

Der Verfasser leitet diese Formel unter folgenden Annahmen ab: 1. ein Lichtquant beschreibt in einem brechenden Körper infolge von Zusammenstößen mit Elektronen eine zickzackförmige Bahn; 2. die Geschwindigkeit eines Lichtquants fällt während des Zusammenstoßes kleiner aus, als die Lichtgeschwindigkeit.

In dem von Materie freien Raume hat ein Lichtquant die Lichtgeschwindigkeit c und bewegt sich kräftefrei geradlinig. In brechenden Medien aber treten beständig die Zusammenstöße zwischen Lichtquanten und Elektronen auf. Jedes Lichtquant kann sich nicht mehr geradlinig bewegen und beschreibt die zickzackförmige Bahn. In Fig. 1 ist eine solche Bahn längs der x-Achse gerichtet. Wir nehmen weiter an, daß ein Lichtquant während der Zeit τ, der mittleren Dauer des Zusammenstoßes, eine zuerst verzögernde und später beschleunigte Bewegung[2] hat. Daraus folgt, daß seine mittlere Geschwindigkeit während der Zeit τ kleiner ausfallen muß als die Geschwindigkeit c.

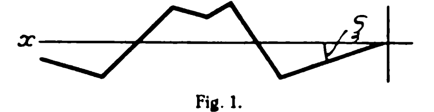


Fig. 1.

Es lege nun ein Lichtquant den zickzackförmigen Weg von der Größe l während der Zeit t zurück. Auf diesem Wege sind p Zusammenstöße vorgekommen, so daß

$$l = c(t - p\tau) + c_1 p \tau \tag{1}$$

ist. Weiter haben wir:

$$v t = l \overline{\cos \xi} = l\left(1 - \frac{\overline{\xi^2}}{2} + \frac{\overline{\xi^4}}{1.2.3.4} - \cdots\right),$$

wo v die mittlere Geschwindigkeit längs der x-Richtung und ξ den jeweiligen Neigungswinkel zur x-Richtung der wirklichen Bewegung des Lichtquants bedeuten. Der horizontale Strich stellt die Mittelwertbildung dar.

In schwach brechenden Medien sind $\overline{\xi^2}$, $\overline{\xi^4}$... alle sehr klein. Deswegen können wir einfach schreiben:

$$v t = l. \tag{2}$$

[1]) Vgl. L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **30**, 255, 1924.

[2]) Über die Möglichkeit, eine solche Bewegung vorzustellen, siehe den vorstehenden Aufsatz.

Aus den Gleichungen (1) und (2) ergibt sich:

$$(c - v)\,t = (c - c_1)\,p\,\tau. \tag{3}$$

Nun ist offenbar die Zahl der Zusammenstöße p der Zahl der Elektronen im Volumen $1\,\text{cm}^2 . vt = vt$ proportional. Wenn N die Avogadrosche Konstante und r die Ordnungszahl eines Moleküls bedeuten, so haben wir für die oben erwähnte Zahl der Elektronen:

$$N\,r\,v\,t.$$

Also ergibt sich:

$$p = k\,N\,r\,v\,t,$$

wo k eine Konstante ist. Weil aber die Ordnungszahl r ungefähr die Hälfte des Molekulargewichts bildet, so ergibt sich schließlich:

$$p = k_1\,d\,v\,t,$$

wo d die Dichte des Stoffes und k_1 wieder eine Konstante bedeuten. Diese Größe in (3) einsetzend, erhalten wir nach leichten Umformungen:

$$n - 1/d = (c - c_1)\,k_1\,\tau.$$

Da man aber c_1 und τ auch als Konstante aufzufassen pflegt, so bekommen wir in der Tat die in dem Titel dieses Aufsatzes stehende Beziehung.

Iwanowo-Wosnessensk (Rußland), Polytechn. Inst., Sept. 1926.

Zur Wellentheorie der Materie.

Von **G. Gamow** und **D. Iwanenko** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. September 1926.)

Es sind einige, das Materieproblem betreffende Folgerungen der fünfdimensionalen Geometrie gegeben.

Die Tendenz, die Materie als einen komplizierten Wellenvorgang aufzufassen, ist in den Arbeiten von de Broglie[1]) zu einem klaren Programm ausgebildet. Die dazu nötigen mathematischen Methoden wurden bekanntlich von Schrödinger[2]) ausgearbeitet. Statt der gewöhnlichen Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung wurde von ihm eine spezielle Wellengleichung eingeführt. Wie O. Klein[3]) und V. Fock[4]) zeigten, kann die Schrödingersche Wellengleichung bei Einführung der fünften Koordinate in die einfache Form

$$\square \psi = 0 \tag{1}$$

gebracht werden.

Man kann versuchen, aus den Lösungen dieser Gleichung materiellpunktähnliche Gebilde zu konstruieren.

§ 1. Wir wollen hier den einfachen Fall von nur einer räumlichen Koordinate x behandeln und die Lösung der Gleichung (1) in dem dreidimensionalen $(x t p)$-Raum suchen. Hier bedeutet t die Zeit und p die neue Koordinate.

Unseren Raum werden wir euklidisch annehmen (Abwesenheit von Gravitations- und elektromagnetischen Feldern) und seine Metrik durch die Form

$$ds^2 = d x_0^2 + d x_1^2 - d x_2^2 \tag{2}$$

bestimmen, wo

$$x_0 = \frac{1}{mc} p; \quad x_1 = x; \; x_2 = ct \quad \text{ist.} \tag{3}$$

Hier ist m die Elementarmasse und c die Grundgeschwindigkeit.

Wir fordern[5]), daß die Lösungen der Gleichung (1) in bezug auf die Koordinate p rein periodisch mit der Planckschen Konstante h als Periode sein müssen.

---

[1]) de Broglie, Ann. de phys. (10) **3**, 22, 1925.

[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 489, 1926.

[3]) O. Klein, ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926.

[4]) V. Fock, ZS. f. Phys. **39**, 226, 1926. In dieser Notiz behalten wir die Bezeichnungen von V. Fock bei. Herrn V. Fock, der uns seine Arbeit in der Korrektur zur Verfügung stellte, sind wir zum größten Dank verpflichtet.

[5]) V. Fock, l. c.

Die partikuläre Lösung dieser Gleichung können wir in der Form der ebenen Welle

$$\psi = e^{2\pi i \nu_2 \left(t + \frac{x_0 \cos\varphi - x_1 \sin\varphi}{c}\right)} = e^{2\pi i \nu_2 \left(t - \frac{x_1}{c/\beta}\right)} \cdot e^{2\pi i \nu_2 x_0 \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{c}} \tag{4}$$

schreiben, wo $\beta = \sin\varphi$ und φ der Winkel zwischen der Wellenfläche und der x-Achse ist.

Die Bedingung der Periodizität nach p ergibt:

$$\frac{p}{h} = \nu x_0 \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{c} = \nu p \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{m c^2},$$

woraus

$$\nu_2 = \frac{m c^2}{h} \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \tag{5}$$

folgt. Auf diese Weise erhalten wir, als Schnitt, die längs der x-Achse sich mit der Geschwindigkeit $\frac{c}{\beta}$ ausbreitende Sinuswelle, deren Frequenz durch die Formel (2) gegeben ist. Diese Wellen sind mit den de Broglieschen Phasenwellen [1]) identisch.

§ 2. Betrachten wir ein Wellenbündel, dessen Ausbreitungsrichtungen in einem kleinen Winkel liegen. Dann können wir bekanntlich die Amplituden und Phasen dieser Wellen so bestimmen, daß die als Schnitt mit der x-Achse erhaltenen de Broglieschen Wellen sich überall (außer in einem kleinen Bereich der x-Achse) durch Interferenz auf Null abschwächen. (Umgekehrt läßt sich dieses Wellenbündel durch die Fourierzerlegung einer Funktion von x_1 [z. B. e^{-x^2}] erhalten.)

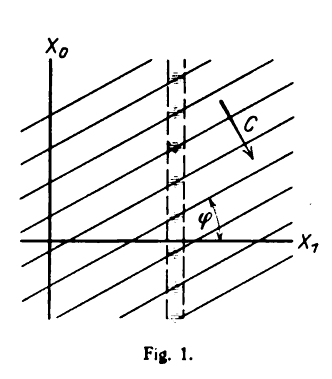


Fig. 1.

Wegen der Periodizität in bezug auf die p-Koordinate wird ψ nur in einem schmalen Streifen der px-Ebene die von Null verschiedenen Werte annehmen und sich in diesem Streifen periodisch ändern. Ein rohes Anschauungsbild zeigt Fig. 1.

Es ist leicht einzusehen, daß, wenn dieser Streifen von den Wellen mit Lichtgeschwindigkeit fortgeführt wird, sein Schnitt mit der x-Achse ein mit der Geschwindigkeit $c\beta$ sich ausbreitender Impuls ist, dessen Form sich mit der Frequenz

$$\nu_1 = \frac{m c^2}{h} \sqrt{1-\beta^2} \tag{6}$$

ändert.

Dies ist aber bekanntlich die Frequenz des „inneren Prozesses" von de Broglie[1]), welcher bisher wohl die einzige vom Standpunkt der Wellentheorie der Materie unverständliche Eigenschaft der bewegten Massenpunkte ist[2]). So sind wir, von passend normierten Koordinaten ausgehend, durch die Betrachtung von Wellenvorgängen zur Materie gelangt.

§ 3. Man könnte versuchen, diese Vorstellungen auf den allgemeinen Fall eines fünfdimensionalen Raumes, dessen Metrik durch die Form

$$d\sigma^2 = \gamma_{ik}\, d x^i\, d x^k \qquad (i,\ k = 0, 1, \ldots 4) \tag{7}$$

gegeben ist, zu erweitern.

Man kann $d\sigma^2$ in der Form schreiben[3]):

$$d\sigma^2 = -c^2\, d\tau^2 + (d'\Omega)^2, \tag{8}$$

wo

$$d'\Omega = \frac{e}{mc^2}\,\varphi_j\, d x^j + \frac{1}{mc}\, d p \qquad (j = 1, 2, 3, 4) \tag{9}$$

Hier ist τ die Eigenzeit und φ_j die Komponente des elektromagnetischen Potentials.

Wäre das Massenteilchen aus Wellen in unserem Raum konstruiert, so sollten wir, wegen der Periodizitätsforderung für die Wellen, annehmen, daß der Parameter der inneren Struktur des Massenteilchens mit dem Faktor

$$\vartheta = e^{2\pi i \frac{p}{h}} \tag{10}$$

beigelegt ist.

Nach Klein und Fock sind die Bahnen der Massenteilchen durch die geodätischen Nullinien gegeben.

Aus der Formel (8) und (9) erhalten wir:

$$d p = m c^2\, d\tau - \frac{e}{c}\,\varphi_j\, d x^j = m c^2 \sqrt{1-\beta^2}\, d t - \frac{e}{c}\,\varphi_j\, d x^j \text{ [4])}. \tag{11}$$

---

1) de Broglie, l. c. S. 34.

2) Dasselbe Resultat läßt sich auch ohne Einführung der fünften Koordinate erhalten. Wir können hier die Theorie der Wellenausbreitung in dispergierenden Medien benutzen. Die Geschwindigkeit unseres Impulses verhält sich gleich der Gruppengeschwindigkeit, welche für die de Broglieschen Wellen gleich $c\beta$ ist (de Broglie, l. c.). Schuster zeigte (A. Schuster, Bolzmann-Festschrift S. 569, 1904), daß der Impuls während der Bewegung seine Form mit einer bestimmten Frequenz ändert. Im Falle der de Broglieschen Wellen zeigt die Rechnung, daß diese Frequenz mit derjenigen der „inneren Prozesse" zusammenfällt.

3) V. Fock, l. c.

4) Es sei noch bemerkt, daß $dp = |L\, dt|$, wo L die relativistische Lagrange funktion für das Elektron ist, so daß p mit der Hamiltonschen Wirkung zusammenfällt.

Also
$$\vartheta = e^{2\pi i \frac{i}{h}\int dp} = e^{2\pi i \frac{mc^2}{h}\sqrt{1-\beta^2}t} \times e^{-2\pi i \frac{e}{ch}\int \varphi_j dx^j} \qquad (12)$$

Der erste Faktor gibt wieder die „inneren Prozesse“ von de Broglie. Der zweite gibt, nach Weyl, die Änderung einer mit Massenteilchen verbundenen linearen Größe, die, wie Schrödinger noch 1923 bemerkte[1]), in engem Zusammenhang mit den Quantenbedingungen steht.

Nachtrag bei Korrektur. Wie aus unserer Notiz zu ersehen ist, muß man den Koeffizienten γ_{00} ($=\alpha$, nach O. Klein) einen bestimmten Wert $\frac{1}{(mc)^2}$ zuschreiben, um die de Broglieschen Wellen zu erhalten. Anderseits gelangt O. Klein zur Gravitationsgleichung durch Ansetzen $\alpha\beta^2 = 2x$, womit der Wert von β festgelegt ist. Mit dieser Maßbestimmung gelten die Wellen- bzw Bewegungsgleichungen nur für die Massenpunkte mit der Ladung: $\cong 1{,}4 \,.\, 10^{-30}$ elst. Einh. Man könnte versuchen, ein Normal-Elektron auf dem Umwege der Anisotropieeigenschaft des Raumes für die Wellenvorgänge zu erhalten.

Leningrad, Phys. Inst. der Universität, 10. September 1926.

[1]) E. Schrödinger, ZS. f. Phys. **12**, 13, 1923.

Bemerkungen über einige Gesetzmäßigkeiten in den Bogenspektren von Fluor und Chlor.

Von **T. L. de Bruin** in Amsterdam.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Sept. 1926.)

Die Bogenspektren von Fluor und Chlor sind im langwelligen Gebiet auf „konstante Differenzen" untersucht worden. Die stärksten Linien vom Fluorbogenspektrum sind in „Multipletts" eingeordnet worden. Im Chlorspektrum sind einige „konstante Differenzen" angegeben, welche mit Linien im Schumann-Gebiet zusammenzuhängen scheinen.

1. Allgemeines. Über die Bogenspektra der Halogene ist kaum etwas bekannt. Die experimentellen Schwierigkeiten, welche diese Elemente bieten, sind vielleicht die Ursache, daß Ansätze für eine erfolgreiche Analyse fehlen. Zeemaneffekte sind noch recht wenig untersucht worden. Auch ist in vielen Fällen das Wellenlängenmaterial nicht genügend für das Aufsuchen von Gesetzmäßigkeiten.

Als Grundterm ist bei den Halogenen nach Hund[1]) ein ^2P-Term zu erwarten. [Analog die zwei Ne^+-Ionkonfigurationen[2]).] Im übrigen kann man verschiedene Dublett- und Quartett-Terme erwarten ($^4P\,^2P$; $^4D\,^4P\,^4S\,^2D\,^2P\,^2S$; $^4F\,^4D\,^4P\,^2F\,^2D\,^2P$).

Wir haben das Bogenspektrum von Fl und Cl im langwelligen Gebiet auf „konstante Differenzen" untersucht[3]); einige gefundene Gesetzmäßigkeiten mögen hier mitgeteilt werden.

2. Fluor. Porlezza[4]) und Gale und Monk[5]) haben das Fluorspektrum gemessen. Das Bogenspektrum, von Gale und Monk beobachtet, liegt zwischen λ 7800 und λ 5600. Das Spektrum ist nicht so linienreich wie die langwelligen Spektren der anderen Halogene und enthält 50 Linien. Die Linien, auf konstante Differenzen untersucht, geben:

$$\Delta\nu = 145{,}5,\ 160{,}1 \text{ und } 274{,}6.$$

---

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 357, 1925.

[2]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919; W. Grotrian, ZS. f. Phys. **8**, 116, 1921.

[3]) T. L. de Bruin, Opmerking over regelmatigheden in de Spektra van Fluor en Chlor. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam. **35**, Nr. 6, 1926.

[4]) Porlezza, Gaz. Chim. ital. **42**, 42, 1912.

[5]) Gale und Monk, Astrophys. Journ. **59**, 125, 1924.

Quartettsystem.

	$^4P_1$	160,0	$^4P_2$	274,5	$^4P_3$
			1.		
$^4D_4$	—				40. 6 856,01 14 581,7
176,6					
$^4D_3$	—		30. 6 902,46 14 483,7	274,6	20. 6 773,96 14 758,3
144,4					
$^4D_2$	20. 6 909,79 14 468,2	159,9	18. 6 834,25 14 628,1	274,5	1. 6 708,36 14 902,6
83,4					
$^4D_1$	18. 6 870,21 14 551,6	160,0	3. 6 795,47 14 711,6		—
			2.		
$^4S_2$	23. 6 413,61 15 587,5	160,0	28. 6 348,46 15 747,5	274,6	30. 6 239,63 16 022,1
			3.		
$^4P'_3$	—		5. 7 552,20 13 237,5	274,2	20. 7 398,96 13 511,7
122,7					
$^4P'_2$	5. 7 573,32 13 200,6	159,4	5. 7 482,95 13 360,0	274,6	18. 7 332,25 13 634,6
102,1					
$^4P'_1$	(13 302,7)		12. 7 426,2 13 462,1		—
			4.		
	6. 6 762,91 14 782,1	160,3	5. 6 690,48 14 942,4	274,9	1. 6 569,66 15 217,3
	4. 6 580,36 15 192,5	160,0	3. 6 650,40 15 032,5	274,2	20. 6 773,96 [1] 14 758,3
	3. 6 210,85 16 096,4	159,9	2. 6 149,77 16 256,3	274,7	4. 6 047,55 16 531,0

[1]) Auch im Multiplett 1.

Dublettsystem.

	$^2P'_2$		$^2P'_1$
	5.		
$^2P_1$	15. 7 202,34 13 880,6	144,0	5. 7 128,36 14 024,6
325,6			
$^2P_2$	50. 7 037,48 14 205,7	145,1	4. 6 966,33 14 350,8
	6.		
	18. 6 834,25[1] 14 628,1	145,4	3. 6 766,98 14 773,5
$^2S_1$	3. 6 416,30 15 581,0	145,6	1. 6 356,87 15 726,6
	0. 6 049,66 16 525,2	145,8	1. 5 996,76 16 671,0
	3. 5 707,23 17 516,8	149,2	00. 5 659,02 17 666,0

Die Differenzen 160,1 und 274,6 kommen nebeneinander vor. Aus dem Verhältnis 3 : 5 haben wir einen Quartett-Term (^4P) vermutet[2].

Die gefundenen „Multipletts“, welche fast alle starke Linien enthalten, sind in vorstehender Tabelle gegeben[3].

Zeemaneffekte.

Die Multipletts 1 und 2 geben nach Carragans Beobachtungen die erwarteten Zeemaneffekte. Die Übereinstimmung mit der Intensitäts- und Intervallregel ist gut.

---

[1]) Auch in Multiplett 1.

[2]) Die neuere Arbeit von Carragan über den Zeemaneffekt des Fl hat unsere Vermutung bestätigt (Astrophys. Journ. **63**, 158, 1926). Der Differenz 145,5 liegt die von Carragan gefundene $d_{23} = 144,4$ sehr nahe. Leider hat Carragan seine Messungen nicht publiziert und nur die beobachteten Zeemantypen angegeben. Deshalb ist die oben angegebene Klassifikation teilweise unsicher.

[3]) Wir bemerken noch die große Analogie mit dem Stickstoffbogenspektrum (C. C. Kiess, Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 1, 1925). Beim Fluorbogenspektrum können wir auch im kurzwelligen Gebiet noch Multipletts erwarten.

Multiplett 3.

20.	λ 7398,96	ber.	(0)	1,60				
		beob.	(0)	1,66				
5.	λ 7552,20	ber.	**(0,07)**	(0,20)	**1,40**	1,53	1,67	1,80
		beob.	(0)		1,50			
5.	λ 7573,32	ber.	**(0,47)**	**1,27**	2,20			
		beob.	(0,50)	1,35				
18.	λ 7332,25	ber.	**(0,07)**	(0,20)	**1,40**	1,53	1,67	1,80
		beob.	(—	0,25)	**1,85**	—		
12.	λ 7426,2	ber.	**(0,47)**	**1,27**	2,20			
		beob.	(0,50)	1,30	2,30			

Diese Gruppe ist unsicher, da andere $^4P'$-Kombinationen fehlen. Weiter ist die Linie $\nu = 13302{,}7$ nicht beobachtet. Die Übereinstimmung mit der g-Formel ist nicht befriedigend. Intervall- und Intensitätsregel sind durchbrochen. Ähnliche Multipletts in N I und O II.

Multiplett 4. Diese Gruppe enthält Kombinationen mit ^4P. Zeemaneffekte nicht beobachtet.

Multiplett 5. Die Linien geben die erwarteten Zeemanneffekte. Für λ 7128,36 ist aber berechnet $\frac{(0)\,2}{3}$ und Carragan hat $\frac{(0)\,3}{4}$ beobachtet. Dem ^2P-Dublett $\Delta\nu = 326$ liegt das theoretische

$$\Delta\nu_L = 0{,}365\,(9-3{,}5)^4 = 333{,}9$$

sehr nahe [1]). Diese Gruppe enthält die stärkste Linie des Spektrums.

Multiplett 6. Diese Gruppe enthält Kombinationen mit $^2P'$. Zeemaneffekte nicht beobachtet.

Millikan und Bowen [2]) haben das Fluorspektrum im äußersten Ultraviolett untersucht und fanden nur zwei starke Linien:

(7) 606,9 und (5) 656,4,

welch letztere Linie als L_α angedeutet ist. Eine weitere Auflösung [3]) zeigte, daß diese Linien komplex sind und wohl folgende Form haben:

605,64	165 114,6	656,00	152 439,0
606,23	164 955,5	656,34	152 360,1
606,83	164 790,8	656,84	152 244,1
607,43	164 628,0	657,69	152 047,3
607,99	164 476,4	658,31	151 904,1

Leider sind keine Intensitäten angegeben worden.

[1]) $^2P = 0{,}04$ Volt; $^2P' = 0{,}02$ Volt.

[2]) R. A. Millikan und J. S. Bowen, Phys. Rev. **23**, 1, 1924.

[3]) Dieselben, Phil. Mag. **48**, 259, 1924.

Diese Linien hängen mit den obengenannten Termen zusammen und wir deuten die erste Gruppe als eine $^4P\,^2P'$-Kombination[1]):

	$^2P_1$	325,6	$^2P_2$
$^4P_1$	605,64 165 114,6		606,83 164 790,8
160,0			
$^4P_2$	606,23 164 955,5		607,43 164 628,0

und die Linien 657,69 und 658,31 als eine $^2P'$- Kombination. Die $^2P'$-Differenz 145,5 = 0,02 Volt oder die ^2P-Differenz 325,6 = 0,04 Volt entspricht sehr wahrscheinlich den zwei Konfigurationen des Atomrumpfes. Hierfür hat Franck 0,025 Volt berechnet.

Nur die starke Linie (15) 7311,40 (mit zwei schwachen Satelliten, 7309,28 und 7314,52) ist nicht eingeordnet. Zeemantype $\frac{(6)\ \mathbf{21},33}{20}$. Vielleicht haben wir es hier mit einer $^4D_3\,^2D_2$-Kombination zu tun.

ber.	**(0,29)**	0,51	(0,86)	1,09	1,66	**2,28**
beob.	(0,30)			**1,06**	1,65	

3. Chlor. Eder und Valenta[2]) haben das langwellige Gebiet gemessen[3]). Nelthorpe[4]) hat untersucht, welche Linien in „Grundspektrum tubes“ fehlen und also dem Bogenspektrum (Cl. I) angehören. Das von Eder und Valenta beobachtete Spektrum enthält nach L. und E. Bloch[5]) Linien, welche Cl. II und Cl. III zugehören.

Neuerdings hat Turner[6]) das Chlor-Bogenspektrum im Schumanngebiet untersucht und fand die folgenden Linien:

Nr.	Int.	λ	ν
1	3	1396,5	71 607
2	4	1389,9	71 946
3	5	1379,6	72 484
4	5	1363,5	73 342
5	3	1351,7	73 979
6	5	1347,2	74 225
7	2	1335,8	74 863

[1]) Eine Linie fehlt. Da keine Intensitäten angegeben sind, ist diese Linie nicht eindeutig vorauszusagen.

[2]) J. Eder und E. Valenta, Wien. Denkschr. **68**, 1, 1889; Kayser, Spektroskopie, Bd. V, S. 306; Watts, Appendix K.

[3]) W. Jevons (Proc. Roy. Soc. London, **103**, 193, 1923) und E. v. Angerer (ZS. f. wiss. Photogr. **22**, 200, 1923) haben das ultraviolette Gebiet gemessen.

[4]) A. Nelthorpe, Astrophys. Journ. **41**, 16, 1915.

[5]) L. und E. Bloch, C. R. **180**, 1740, 1925; Y. Sugiura, Journ. d. phys. **6**, 323, 1925.

[6]) L. A. Turner, Phys. Rev. **27**, 397, 1926.

Turner schreibt der Differenz $\Delta\nu = \pm 881$ (Linien 1 und 3, 4 und 6, 5 und 7) dem obengenannten ^2P-Grundterm zu.

Wir haben die „Differenzenkurve“ konstruiert. Alle Differenzen zwischen 1 und 1000 sind berechnet. Fig. 1 gibt einen Teil dieser Kurve. (Die Abszisse bedeutet die Differenz, die Ordinate die Anzahl



Fig. 1. Differenzenkurve Chlor.

davon an. Die Punkte geben die „abgeleitete Maxima“ an n. l. Maxima mit Schwankung um eine ν-Einheit.)

Es muß bemerkt werden, daß die Interpretation solcher Kurven Schwierigkeiten mit sich bringt, insbesondere, wenn Bogen- und Funkenlinien zusammen auftreten. Wie die Kurve angibt, liegen verschiedene „konstante Differenzen“ vor und ihre physikalische Deutung ist schwierig. Wir wollen jedoch einige Bemerkungen dazu machen.

Die Differenzen 41,67 und 108 sind wahrscheinlich die schon von Paulson[1]) gefundenen, welche nach Paschen[2]) einem ^5P-Term von Cl. II angehören.

Zahlreich sind die Linien mit $\Delta\nu = 530,5$ (Tabelle 1), und wenn wir diese Linien mit den obengenannten Arbeiten von Nelthorpe und

[1]) E. Paulson, Astrophys. Journ. **40**, 298, 1914.

[2]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**, 559, 1923.

Tabelle 1.

Int.	λ(Row)	ν vac.	Int.	λ(Row)	ν vac.	Δν
3	4740,51	21 088,9	3	4624,23	21 619,1	530,2
1/2	4649,1	21 504,0	1/2	4537,0	22 034,8	530,8
1/2	4504,50	22 193,8	2	4399,37	22 724,1	530,3
4	4475,50	22 337,6	2	4371,72	22 867,9	530,3
2	4446,35	22 484,1	10	4343,82	23 014,8	530,7
4	4438,72	22 522,7	5	4336,38	23 054,2	531,5
8	4380,08	22 824,2	3	4280,61	23 354,6	530,4
8	4363,46	22 911,2	3	4264,75	23 441,5	530,3
1	4333,12	23 071,6	4	4235,68	23 602,3	530,7
6	4323,53	23 122,8	7	4226,58	23 653,1	530,3
4	4304,21	23 226,6	4	4208,16	23 756,7	530,1
7	4226,58	23 653,1	3	4133,83	24 183,8	530,7

Tabelle 2.

Int.	λ	ν	Int.	λ	ν	Δν
1/2	5285,8	18 913,4	1	5113,3	19 551,4	638,0
4	4904,85	20 382,3	1	4755,9	21 020,6	638,3
3	4740,52	21 088,4	4	4601,19	21 727,4	638,6
1	4661,38	21 447,2	5	4526,44	22 086,2	639,0
1/2	4497,45	22 228,6	2	4371,74	22 867,7	639,1
2	4446,35	22 484,1	6	4323,53	23 122,8	638,7
3	4390,57	22 769,7	2	4270,85	23 407,9	638,2
10	4343,82	23 014,8	7	4226,58	23 653,1	638,3
6	3914,10	25 541,4	3	3818,58	26 180,3	638,9

L. und E. Bloch vergleichen, so gehört der Differenz das Spektrum Cl. I [$^2P'$?][1]).

Zwei von den stärksten Linien, λλ 4343,82 und 4226,58, haben die Differenz 638,3 [2]). Mehrere Linien haben diese Differenz (Tabelle 2). Die Differenz kommt auch in den von Turner beobachteten Linien zweimal vor (Linien 4 und 5, 6 und 7). Die von Turner angegebene Differenz 881 tritt jedoch im untersuchten Gebiet sehr wenig auf.

Eine andere „konstante Differenz" n. l. 538,5 liegt der obengenannten Differenz 530,5 nahe, hat aber eine etwas größere Schwankung (Tabelle 3).

Auch diese Differenz 538 tritt unter den von Turner beobachteten Linien auf (Linie 2 und 3).

[1]) Wir bemerken, daß

$$^2P'_{\text{Chlor}} : {}^2P'_{\text{Fluor}} = Z^2_{\text{Chlor}} : Z^2_{\text{Fluor}} = 3{,}6.$$

[2]) $\Delta\nu = 638{,}5 = 0{,}08$ Volt.



Tabelle 3.

Int.	λ	ν	Int.	λ	ν	Δν
1/2	5623,1	17 778,9	1/2	5457,70	18 317,7	538,8
6	5221,48	19 146,3	4	5078,36	19 685,8	539,5
5	4896,90	20 415,4	2	4771,19	20 953,2	537,8
5	4781,44	20 908,3	1	4661,38	21 446,8	538,5
4	4768,76	20 963,9	1/2	4649,1	21 504	540,1
5	4403,22	22 704,3	1/2	2216,38	22 163,8	540,5
1/2	4497,45	22 228,6	1/2	4391,12	22 766,9	538,3
8	4307,63	23 208,1	4	4209,86	23 747,4	539,3
9	4132,72	24 190,3	4	4226,58	23 653,1	587,2
4	4131,09	24 200,9	1	4225,14	23 661,2	539,7
4	3917,76	25 517,6	2	3836,66	26 056,9	539,3
6	3914,1	25 541,4	6	3833,51	26 078,4	537,0
1	3866,10	25 858,5	1	3787,26	26 396,8	538,3
2	3830,96	26 095,7	4	3767,65	26 534,2	538,5
5	3820,40	26 167,9	1	3743,21	26 707,6	539,7

Sichere Schlüsse sind aus den obengenannten Gesetzmäßigkeiten bezüglich des Grundterms von Cl. I (^2P) nicht zu ziehen. Die obengenannten Differenzen scheinen mit den Linien im Schumanngebiet zusammenzuhängen. Erst eine weitere Analyse, insbesondere mit Hilfe von Zeemaneffekten kann sichere Aufschlüsse geben.

Anmerkung bei der Korrektur: Wenn wir annehmen $\frac{\Delta\nu\,\mathrm{N\,I}}{\Delta\nu\,\mathrm{O\,II}} = \frac{\Delta\nu\,\mathrm{Fe\,I}}{\Delta\nu\,\mathrm{Ne\,II}}$, bekommen wir für das Grunddublett beim Fluor: $780 : 2,4 = 325$. Siehe für das Verhältnis $\frac{\mathrm{N\,I}}{\mathrm{O\,II}}$ [1]).

Amsterdam, Laboratorium „Physica", Sept. 1926.

---

[1]) A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London, **110**, 476, 1926.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Intensitäten der Zeemankomponenten im partiellen Paschen-Back-Effekt.

Von **W. C. van Geel** in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. September 1926.)

Die gemessenen Intensitäten der Zeemankomponenten beim Magnesiumtriplett $p_i d$, λ = 3838,29, 3832,30, 3829,36) werden in guter Übereinstimmung mit den aus der Quantenmechanik vorhergesagten Intensitätsverhältnissen gefunden.

Das magnetische Zerlegungsbild des Magnesiumtripletts ($2\,p_i - 3\,d$) mit den Wellenlängen 3838,29, 3832,30, 3829,36, ist schon früher von E. Back gefunden[1]).

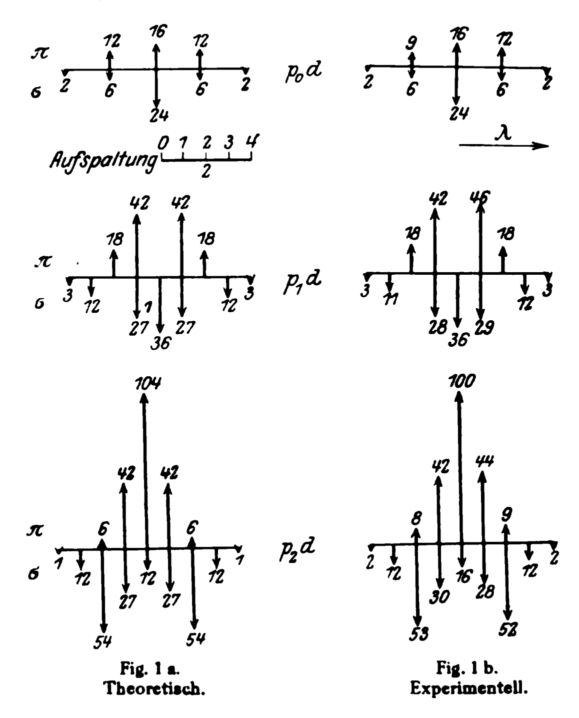


Fig. 1 a. Theoretisch.

Fig. 1 b. Experimentell.

Dieses Zerlegungsbild läßt sich ableiten aus den Aufspaltungen der Terme p_i bei schwachem Felde und den drei d-Termen bei starkem Felde[2]).

[1]) Ann. d. Phys. **70**, 371 ff., 1923.

[2]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 680.

Experimentell zeigt sich dann aber ein Komponentenausfall. Dieser wurde von E. Back eingehend diskutiert[1]).

Bezüglich der Intensitäten der Zeemankomponenten ließ sich nur mit der Heisenberg-Bornschen Theorie der Quantenmechanik eine Vorhersage machen.

Prof. H. A. Kramers war so freundlich, die aus dieser Theorie folgenden Intensitäten für mich zu berechnen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danke. Fig. 1a gibt die vorhergesagten[2]), Fig. 1b die gefundenen Intensitäten.

Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend. Die Asymmetrie bei den π-Komponenten der Linie $p_0 d$ ist reell und rührt vielleicht vom Paschen-Back-Effekt der p-Terme her. Andere Abweichungen sind zum Teil auf Meßfehler oder Plattenfehler zurückzuführen. Wo auf einer photographischen Platte große Schwärzungen in der Nähe von kleinen Schwärzungen vorkommen, zeigt sich oft ein Infektionseffekt; die großen Schwärzungen beeinflussen die kleineren, wodurch diese zu groß werden.

Dieser Effekt läßt sich durch den Gebrauch von Platten mit feinem Korn und ein bestimmtes Entwicklungsbad verringern.

Die Abweichungen in den Intensitäten der Komponenten π_{-1}, π_{+1}, σ_0 der Linie $p_2 d$ rühren ohne Zweifel von diesem Infektionseffekt her (schwache Komponente in der Nähe von zwei starken).

Andere Intensitätsmessungen im Paschen-Back-Effekt sind im Utrechter Institut schon angefangen.

Herrn Professor L. S. Ornstein möchte ich für seine Anregung zu dieser Arbeit, seine Hilfe und sein fortwährendes Interesse danken.

Utrecht, 28. September 1926.

---

[1]) E. Back, ZS. f. Phys. **33**, 579, 1925.

[2]) Anmerkung zur Korrektur. In der soeben erschienenen Arbeit von Frl. L. Mensing (ZS. f. Phys. **39**, 24, 1926) ist das Rechenschema ausführlich mitgeteilt.

Über die Dampfspannungsgleichung bei tiefen Temperaturen.

Von V. Fischer in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 13. Oktober 1926.)

Es wird die Dampfspannungsgleichung unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit des Rauminhaltes im flüssigen bzw. festen Zustand abgeleitet.

In einer vorhergehenden Arbeit[1]) sind wir von der einschränkenden Annahme ausgegangen, daß in dem betrachteten Zustandsgebiet die Veränderungen des Rauminhaltes fester und flüssiger Stoffe vernachlässigt werden können. Diese einschränkende Annahme wollen wir jetzt fallen lassen und setzen für die freie Energie allgemein

$$F = f(T, v) \tag{1}$$

Sind F sowie seine Ableitungen nach der Temperatur T und nach dem Rauminhalt v eindeutig und stetig, so können wir F durch eine Mac Laurinsche Reihe ausdrücken, indem wir beachten, daß für die absolute Temperatur Null der Rauminhalt einen endlichen Wert behält, den wir mit b bezeichnen wollen. Wir setzen ferner F_b für die freie Energie bei der absoluten Temperatur Null und verwenden die abgekürzte Schreibweise

$$_{T=0}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial_0 F}{\partial T}\right)_v, \quad _{T=0}\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial_0 F}{\partial v}\right)_T \cdots \text{usw.} \tag{2}$$

Wir erhalten nun

$$\begin{aligned} F = F_b &+ \left(\frac{\partial_0 F}{\partial T}\right)_v T + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial_0^2 F}{\partial T^2}\right)_v T^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{\partial_0^3 F}{\partial T^3}\right)_v T^3 + \frac{1}{24}\left(\frac{\partial_0^4 F}{\partial T^4}\right)_v T^4 + \cdots \\ &+ \left(\frac{\partial_0 F}{\partial v}\right)_T (v-b) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial_0^2 F}{\partial v^2}\right)_T (v-b)^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{\partial_0^3 F}{\partial v^3}\right)_T (v-b)^3 \\ &+ \frac{1}{24}\left(\frac{\partial_0^4 F}{\partial v^4}\right)_T (v-b)^4 + \cdots \\ &+ \frac{\partial_0^2 F}{\partial T \partial v} T(v-b) + \frac{1}{6}\left[3\frac{\partial_0^3 F}{\partial T^2 \partial v} T^2 (v-b) + 3\frac{\partial_0^3 F}{\partial T \partial v^2} T(v-b)^2\right] \\ &+ \frac{1}{24}\left[4\frac{\partial_0^4 F}{\partial T^3 \partial v} T^3 (v-b) + 6\frac{\partial_0^4 F}{\partial T^2 \partial v^2} T^2 (v-b)^2 \right. \\ &\left. + 4\frac{\partial_0^4 F}{\partial T \partial v^3} T(v-b)^3\right] + \cdots \end{aligned} \tag{3}$$

[1]) V. Fischer, ZS. f. techn. Phys. 5, 187, 1924.

Aus der allgemeinen Beziehung

$$c_v = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_v \tag{4}$$

folgt nun für $T = 0$

$$c_{v\,b} = 0 \tag{5}$$

$$\left(\frac{\partial_0^n c_v}{\partial v^n}\right)_T = 0 \tag{6}$$

$$\left(\frac{\partial_0^n c_v}{\partial T^n}\right)_v = -n\left(\frac{\partial_0^{n+1} F}{\partial T^{n+1}}\right)_v \tag{7}$$

$$\frac{\partial_0^n c_v}{\partial T^{n-1}\partial v} = -(n-1)\frac{\partial_0^{n+1} F}{\partial T^n \partial v} \text{ für 2 bis } n \tag{8}$$

$$\frac{\partial_0^n c_v}{\partial T^{n-2}\partial v^2} = -(n-2)\frac{\partial_0^{n+1} F}{\partial T^{n-1} \partial v^2} \text{ für 3 bis } n \tag{9}$$

usw.

Bezeichnen wir die innere Energie mit u, so gilt

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v. \tag{10}$$

Gleichung (6) können wir nach (10) auch schreiben:

$$\frac{\partial_0^{n+1} u}{\partial T\,\partial v^n} = 0. \tag{11}$$

Ebenso gilt, wie ich an anderer Stelle gezeigt habe [1]),

$$\frac{\partial_0^{n+1} F}{\partial T\,\partial v^n} = 0. \tag{12}$$

Nun ist, wenn wir die Entropie mit S bezeichnen,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S \tag{13}$$

und unter Berücksichtigung von (13) folgt aus Gleichung (12)

$$\left(\frac{\partial_0^n S}{\partial v^n}\right)_T = 0. \tag{14}$$

Unter Beachtung von (5) wird

$$c_{v\,b} = \left(\frac{\partial_0 u}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial_0 F}{\partial T}\right)_v = -S_b = 0\,[1]). \tag{15}$$

Die freie Energie F_b ist gleich der inneren Energie u_b für die absolute Temperatur Null. Ferner ist.

$$\left(\frac{\partial_0^n F}{\partial v^n}\right)_T = \left(\frac{\partial_0^n u}{\partial v^v}\right)_T. \tag{16}$$

---

[1]) V. Fischer, Eine Darstellung des Nernstschen Wärmetheorems, I. Teil, Frankfurt a. M., S. 12, 1923.

Führen wir diese Beziehungen in Gleichung (3) ein, so geht sie über in

$$\begin{aligned} F = & -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial_0 c_v}{\partial T}\right)_v T^2 - \frac{1}{12}\left(\frac{\partial_0^2 c_v}{\partial T^2}\right)_v T^3 - \frac{1}{72}\left(\frac{\partial_0^3 c_v}{\partial T^3}\right)_v T^4 - \cdots \\ & - \frac{1}{2}\frac{\partial_0^2 c_v}{\partial T \partial v} T^2 (v-b) - \frac{1}{12}\frac{\partial_0^3 c_v}{\partial T^2 \partial v} T^3 (v-b) \\ & - \frac{1}{4}\frac{\partial_0^3 c_v}{\partial T \partial v^2} T^2 (v-b)^2 - \cdots \\ & + u_b + \left(\frac{\partial_0 u}{\partial v}\right)_T (v-b) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial_0^2 u}{\partial v^2}\right)_T (v-b)^2 \\ & + \frac{1}{6}\left(\frac{\partial_0^3 u}{\partial v^3}\right)_T (v-b)^3 + \cdots \end{aligned} \tag{17}$$

Wir können Gleichung (17) auch erhalten, wenn wir die spezifische Wärme c_v bei gleichbleibendem Rauminhalt durch eine MacLaurinsche Reihe ausdrücken. Die Integration der Gleichung

$$d S = \frac{c_v}{T} d T + A\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v d v \tag{18}$$

bei gleichbleibendem Rauminhalt ergibt dann eine Reihe für die Entropie S, und die Integration der Gleichung

$$d F = -S d T - A p d v \tag{19}$$

bei gleichbleibendem Rauminhalt führt wieder auf die Gleichung (17).

Bezeichnen wir schließlich das thermodynamische Potential mit φ, so ist

$$\varphi = F + A p v. \tag{20}$$

Dieses muß, wenn der feste Körper mit seinem Dampf im Gleichgewicht sein soll, gleich sein dem thermodynamischen Potential φ_g des Dampfes. Für das letztere haben wir an anderer Stelle den Ausdruck abgeleitet[1])

$$\begin{aligned} \varphi_g = & \; i_g + A R T \ln p - c_{pg0} T \ln T + (c_{pg0} - C_3) T - \frac{c'_{pg0}}{2} T^2 \\ & - \frac{c''_{pg0}}{12} T^3 - \frac{c'''_{pg0}}{72} T^4 - \cdots \end{aligned} \tag{21}$$

Die Gleichsetzung der beiden thermodynamischen Potentiale ergibt die Dampfspannungsgleichung. Wir heben die Zustandsgrößen, die sich auf das Grenzgebiet beziehen, für den sublimierenden festen Körper durch

---

[1]) V. Fischer, ZS. f. techn. Phys. 5. 188. 1924.

den Index σ hervor und für den gesättigten Dampf durch den Index s und erhalten:

$$\begin{aligned}\ln p_s = {} & \frac{C_s - c_{p\,s_0}}{AR} - \frac{r_0}{ART_s} + \frac{c_{p\,s_0}}{AR}\ln T_s + \frac{c'_{v\,s_0} - \left(\frac{\partial_0 c_v}{\partial T}\right)_v}{2AR} T_s \\ & + \frac{c''_{v\,s_0} - \left(\frac{\partial_0^2 c_v}{\partial T^2}\right)_v}{12AR} T_s^2 + \cdots \\ & - \left[\frac{1}{2}\frac{\partial_0^2 c_v}{\partial T\,\partial v} T_s^2 (\sigma - b) + \frac{1}{12}\frac{\partial_0^3 c_v}{\partial T^2\,\partial v} T_s^3 (\sigma - b)\right. \\ & + \frac{1}{4}\frac{\partial_0^3 c_v}{\partial T\,\partial v^2} T_s^2 (\sigma - b)^2 + \cdots \\ & - \left(\frac{\partial_0 u}{\partial v}\right)_T (\sigma - b) - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial_0^2 u}{\partial v^2}\right)_T (\sigma - b)^2 \\ & \left. - \frac{1}{6}\left(\frac{\partial_0^3 u}{\partial v^3}\right)_T (\sigma - b)^3 - \cdots\right] \frac{1}{ART_s}. \end{aligned} \tag{22}$$

Wenn wir die Veränderlichkeit des Rauminhaltes im festen Zustand des Körpers vernachlässigen, können wir

$$\sigma = b$$

setzen und Gleichung (22) geht über in

$$\begin{aligned}\ln p_s = {} & \frac{C_s - c_{p\,s_0}}{AR} - \frac{r_0}{ART_s} + \frac{c_{p\,s_0}}{AR}\ln T_s + \frac{c'_{v\,s_0} - c'_{v\,\sigma_0}}{2AR} T_s \\ & + \frac{c''_{v\,s_0} - c''_{v\,\sigma_0}}{12AR} T_s^2 + \cdots \end{aligned} \tag{23}$$

Das ist dieselbe Gleichung, die wir bereits an anderer Stelle unter der einschränkenden Annahme abgeleitet haben, daß die Zustandsgrößen im festen Zustand nur von der Temperatur abhängen [1]).

[1]) V. Fischer, ZS. f. techn. Phys. 5, 189, 1924.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Einsteinstiftung.)

Über einen Niedervoltvakuumbogen und über die Kohlelinie 4267.

Von K. Lothar Wolf in Potsdam.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1926.)

In einem Kohlerohrwiderstandsofen wird zwischen den Enden des in seinem mittleren Teile durchgebrannten Heizrohres ein Vakuumbogen erzeugt, der mit 14 bis 20 Volt Spannung und 450 bis 900 Amp. Stromstärke bei 0,01 bis 0,1 mm Druck durch Regulierung der Felderregung im Generator eine halbe bis eine Stunde unterhalten werden kann, wobei der Abstand der Graphitenden zuletzt etwa 15 cm beträgt. Mit dieser Methode gewonnene Aufnahmen der Kohlelinie 4267 Å.-E. zeigen die Linie vollständig in ihre beiden Komponenten aufgespalten. Wellenlängen und Aufspaltung werden angegeben.

Bei Versuchen über die elektrische Anregung von Eisendampf in einem nach Art des Kingschen Kohlerohrwiderstandsofens gebauten Vakuumofen dient das Heizrohr (*C* Fig. 1); Acheson- oder Siemensgraphitrohr[1]) von 20 mm äußerem und 12 mm innerem Durchmesser) gleichzeitig zur Erzeugung des erforderlichen Eisendampfdrucks und als Glühkathode.

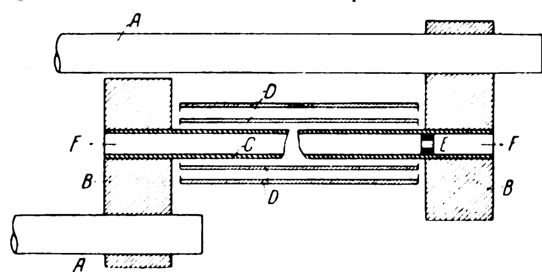


Fig. 1.

Die Rohre, die zur Erhaltung einer Temperatur von etwa 2000° C etwa 1000 Amp. und 10 Volt erfordern, werden bei längerer Benutzung in ihrem mittleren (heißen) Teil allmählich dünner, bis sie schließlich durchbrennen. Starke Schwankungen im Stromkreis kurz vor dem endgültigen Durchbrennen zeigen die Ausbildung eines Bogens zwischen den freien Enden an. Erhöht man im Moment der vollständigen Unterbrechung des Leitungsstromes die Spannung auf etwa 15 Volt, so gelingt es, die Bogenentladung längere Zeit zu unterhalten. Ein oder zwei das Heizrohr

[1]) Wir sind der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die Überlassung von Achesongraphit, ganz besonders aber auch der Firma Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, zu Dank verpflichtet, die uns mit Graphit verschiedenster Art dauernd in liebenswürdigster Weise unterstützt.



konzentrisch umschließende isoliert aufgehängte Graphitrohre (*D*, Fig. 1), die den Strahlungsverlust herabsetzen sollen, bilden zusammen mit den Graphitelektroden (*B*, Fig. 1) einen fast ganz geschlossenen Hohlraum, der stabilisierend auf die Bogenentladung wirkt. Indem man durch Regulierung der Felderregung im Generator Volt- und Amperezahl in dem Maße steigert, wie der Abstand der freien Graphitenden infolge Verbrauchs durch die Entladung größer wird, gelingt es, den Bogen so lange zu halten, bis das Rohr bis zu den Graphitbacken *B* abgebrannt ist. Der Bogen brennt dann bei einer Länge von 15 cm mit etwa 18 Volt und 900 Amp. Die bei dieser Bogenlänge eintretende Gefährdung der Elektroden und der wassergekühlten kupfernen Stromzuleitungen (*A*, Fig. 1) verbietet es, mit der benutzten Apparatur zu noch größeren Bogenlängen zu gehen und macht nach etwa einhalb- bis einstündigem Brennen die Unterbrechung des äußerst intensiven Leuchtens nötig. Der am Mac Leod abgelesene Druck, der, wie anderweitige Versuche zeigten, von dem im Rohrinnern herrschender Druck nur sehr wenig verschieden ist, bleibt während der ganzen Zeit annähernd konstant.



Fig. 2

Eine ähnliche Beobachtung hat King[1]) gemacht. Doch brach bei seinen Versuchen der Bogen meist schon nach 5 bis 15 Sekunden von selbst ab. Die Ursache hierfür mag teils an dem verschiedenen Druck (einige Zentimeter bei King gegenüber Drucken von 0,01 bis 0,1 mm bei den hier beschriebenen Versuchen) liegen, vor allem aber wohl daran, daß die Maschinenanlage Kings ein stetiges Steigern von Spannung und Stromstärke nicht in dem Maße ermöglicht, wie es sich bei unseren Versuchen als nötig erwies. Entsprechend der viel längeren Brenndauer ließen sich mit der oben beschriebenen Anordnung Untersuchungen über die Einzelheiten der Entladungserscheinungen leichter und müheloser ausführen als bei den Versuchen von King. Da jedoch das Hauptziel der zurzeit mit dem Widerstandsofen des Instituts angestellten Versuche auf anderem Gebiet liegt, soll hier lediglich über einige Aufnahmen der charakteristischen Linie des Kohlefunkenspektrums 4267 berichtet werden, die die wenigen bekannten exakten Angaben stützen und erweitern.

Die starken Abweichungen in den Wellenlängenangaben der verschiedenen Beobachter, sowie das Aussehen der Linie hatte schon Hartmann[2]) vermuten lassen, daß die Linie doppelt sei. Aber erst

[1]) A. S. King, Astrophys. Journ. **38**, 315, 1913.

[2]) J. Hartmann, ebenda **18**, 65, 1903.

King[1]) beobachtete sie tatsächlich getrennt und bestimmte den Abstand der Komponenten zu 0,26 Å.-E. Das von ihm mitgeteilte[2]) Photogramm zeigt eine deutlich erkennbare Unsymmetrie, aber noch keine vollständige Trennung. Genaue Wellenlängen gibt King noch nicht an.

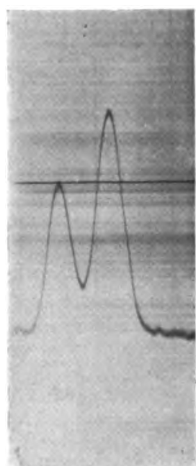


Fig. 3.

Fig. 2 gibt eine Aufnahme der Linie mit dem hiesigen großen Rowland-Plangitter in zweiter Ordnung wieder (Dispersion 0,68 Å.-E. pro Millimeter). Die Belichtungszeit betrug 15 Minuten, der im Mac Leod abgelesene Druck war zu Beginn der Aufnahme 0,09, gegen Ende 0,085 mm. Die Voltzahl stieg während der Aufnahme von 14 auf 19, die Amperezahl von 550 auf 750. Die Länge des Bogens betrug zuletzt 12 cm. Photographiert wurde in der Blickrichtung F (Fig. 1) durch die Graphitblende E.

Fig. 3 gibt das mit dem selbstregistrierenden Mikrophotometer des Instituts hergestellte Photogramm einer anderen Aufnahme (Druck 0,06, Volt 16 bis 18, Ampere 450 bis 650, Bogenlänge am Schlusse der Exposition 8 cm, Belichtungszeit 8 Minuten). Die Linien erscheinen vollständig getrennt, das Intensitätsverhältnis kann übereinstimmend mit King zu größer als zwei angenommen werden.

Die Wellenlängen wurden durch je drei voneinander unabhängige Messungen der beiden Platten zu 4267,261 $\pm$ 0,010 für die stärkere und 4267,031 $\pm$ 0,010 Å.-E. für die schwächere Komponente bestimmt. Sie sind bezogen auf die beiden Eisenlinien 4271,765 und 4260,484 Å.-E. des infolge des im Rohr noch befindlichen Eisens gleichzeitig gewonnenen Eisenspektrums. Die Eisenlinien sind nur schwach und zeigen keine meßbare Verschiebung[3]) gegen ein darübergesetztes Vergleichsspektrum. Sie sind schärfer als die etwas diffusen Kohlelinien. Die Aufspaltung ergibt sich durch direkte Vermessung der Platten zu $\Delta\lambda = 0{,}230$ und zu 0,231 Å.-E. aus dem Photogramm. $\Delta\nu$ ist gleich 6,8.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, Oktober 1926.

[1]) A. S. King, l. c.

[2]) A. S. King und T. P. Koch, Astrophys. Journ. **39**, 213, 1914.

[3]) King hatte eine kleine Verschiebung nach Rot beobachtet; dabei dürfte aber der wesentlich höhere Druck eine ausschlaggebende Rolle spielen.

Zur Frage nach der magnetischen Drehung der Polarisationsebene primärer Röntgenstrahlen.

Von **W. Kartschagin** und **E. Tschetwerikowa** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1926.)

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Wirkung des magnetischen Feldes auf die Polarisationsebene der Röntgenstrahlen bei ihrem Durchgang durch Paraffin und Eisen untersucht. Auf Grund der Resultate der Arbeit und der Versuche bei einigen Annahmen, die Folgerungen der Elektronentheorie der Dispersion auf die zu behandelnde Frage anzuwenden, ziehen wir folgenden Schluß: Beim Durchgang primärer Röntgenstrahlen durch Paraffin kann die magnetische Drehung der Polarisationsebene wegen der Kleinheit des Drehungswinkels nicht beobachtet werden. Beim Durchgang der primären Strahlen durch Eisen kann man eine Drehung der Polarisationsebene erwarten, aber eine genaue Messung des Drehungswinkels ist sehr schwierig.

Mit der Vertiefung unserer Kenntnisse über die Natur und Eigenschaften der Röntgenstrahlen werden immer neue Analogien zwischen den Erscheinungen in diesem Gebiet der Strahlung und denjenigen in der Optik gefunden. Die Erscheinungen der Interferenz und der Beugung von Röntgenstrahlen sind gegenwärtig schon ausgiebig ausgenutzt worden. Die Versuche von Siegbahn, Larsson und Waller[1]) setzen die Größe des Brechungsindex für Röntgenstrahlen in Glas fest, und bestätigen die früher von Compton[2]) bestimmte Größenordnung dieses Index. Zugleich wird von den genannten Forschern die Konstanz der Größe δ/λ^2, wie sie von der Elektronentheorie der Dispersion für $\delta = 1 - n$ gefordert wird, an den Tag gelegt.

Dieser letzte Umstand regt an auch andere Tatsachen aufzusuchen, welche für die Möglichkeit der Ausdehnung der Folgerungen der Elektronentheorie der Dispersion auf die Röntgenstrahlen sprechen würden.

Als eine dieser Tatsachen könnte sich die Beobachtung der magnetischen Drehung der Polarisationsebene der Röntgenstrahlen erweisen.

Der Untersuchung dieser Frage ist nun die vorliegende Arbeit gewidmet. Es wird die Wirkung des magnetischen Feldes auf die Polarisationsebene der Röntgenstrahlen bei ihrem Durchgang durch Paraffin und Eisen untersucht. Diese Stoffe sind mit der Absicht gewählt, daß bei gegebener Arbeitsspannung von 26,5 bis 30,0 kV an der Röhre die Frequenz der charakteristischen Strahlung eines dieser Stoffe nahe zur

---

[1]) Naturwissenschaften **12**, 1212, 1924.
[2]) Phil. Mag. **45**, 1121, Juni 1923.



Frequenz des Energiemaximums der primären Strahlung, diejenige der Eigenstrahlung des anderen weit davon liege.

Durch diese Auswahl hatte man die Absicht, solche Arbeitsbedingungen zu schaffen, daß man nicht nur die zwei theoretisch wichtigen Fragen nach der Drehung der Polarisationsebene in der Nähe und weit von der Absorptionsbande, sondern auch, wie es im Falle des Eisens war, in einem ferromagnetischen Stoffe zu untersuchen imstande wäre.

Die Meßmethode und Apparatur. Die Vorversuche. Zur Lösung der aufgestellten Aufgabe wurde zuerst die in unserer vorhergehenden Arbeit[1]) beschriebene Anordnung benutzt.

Nach Passieren des Kanals einer der Elektromagnetspulen gelangten die primären Strahlen einer Coolidgeröhre mit Wolframantikathode auf einen Paraffinkegel, welcher auf einer metallischen, in dem Kanal der zweiten Elektromagnetspule sich befindenden Achse befestigt war.

Die sekundäre Strahlung des Paraffins gelangte in eine Ionisationskammer, welche mit CCl_4-Dämpfen gefüllt war. Die Zeit des Durchganges des Aluminiumblättchens eines Wilsonschen Elektrometers durch ein bestimmtes Skalenintervall, erlaubte die Energie der sekundären Strahlung in der zur Achse des primären Strahlenbündels senkrechten Ebene bei verschiedenen Lagen der Ionisationskammer zu vergleichen.

Das magnetische Feld zwischen den Polschuhen des Elektromagnets betrug 700 Gauß.

Die Beobachtungen der Polarisation der primären Strahlen, welche mit Hilfe eines Analysators aus Paraffin sichtbar gemacht wurde, wurden für alle Winkel in folgender Reihenfolge vorgenommen: Beobachtung bei dem Vorhandensein des gerichteten Magnetfeldes, Beobachtung ohne Magnetfeld, Beobachtung mit entgegengesetzt gerichtetem Magnetfeld.

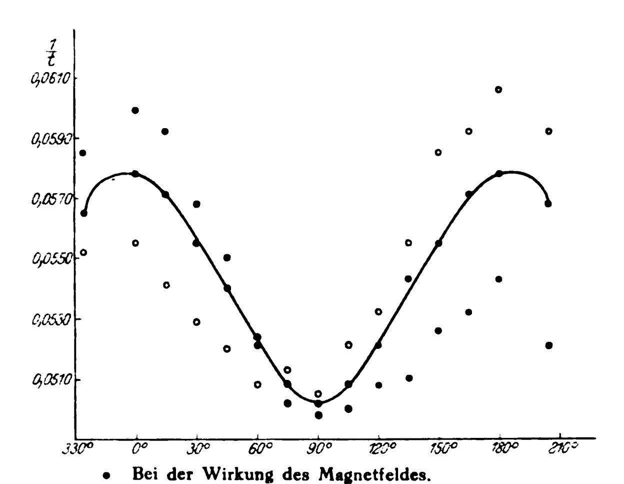
Die Beobachtungsresultate von drei Messungsreihen sind in der Tabelle 1 und in Fig. 1 dargestellt.

In der Tabelle 1 bedeuten t, t' und t'' das Mittel aus je drei Zeitbeobachtungen (ausgedrückt in Sekunden) des Durchganges des Elektrometerblättchens über 60 Skalenteile bei einer Stromstärke in der Röhre von 2 mA; t bedeutet die Zeit bei der Wirkung des Magnetfeldes, t' ohne Magnetfeld, t'' bei dem entgegengesetzt gerichteten Magnetfeld.

Die angeführten Resultate der vorläufigen Beobachtungen weisen auf einen gewissen Einfluß des Magnetfeldes auf das zu beobachtende

[1]) ZS. f. Phys. 35, 276, 1925.

Polarisationsbild hin, was zur weiteren Untersuchung anregte. Man konnte annehmen, daß der zu beobachtende Magnetfeldeffekt nicht durch die Wirkung des Magnetfeldes des Elektromagnets auf die primären Röntgenstrahlen, sondern durch die Wirkung auf die Kathodenstrahlen in der Coolidgeröhre durch den zwischen dem Magnet und der Röhre aufgestellten Eisenschirm hervorgerufen wurde, denn die Entfernung zwischen der Antikathode und dem Rahmen des Elektromagnets betrug 22 cm. Es wurden deswegen, ohne sich mit der Wiederholung der Beobachtungen bei gegebener Aufstellung der Apparatur aufzuhalten, Vorsichts-



• Bei der Wirkung des Magnetfeldes.
• Ohne Magnetfeld.
° Mit dem entgegengesetzt gerichteten Magnetfelde.

Fig. 1.

maßregeln getroffen, um die vorausgesetzte Wirkung des Magnetfeldes auf die Kathodenstrahlen möglichst voll auszuschließen.

Die Entfernung zwischen der Antikathode und dem Elektromagnet wurde bis auf 118 cm gebracht.

Bei dieser Anordnung liefen die Primärstrahlen nach ihrem Austritt aus einer Öffnung von 4 mm Durchmesser durch ein Bleirohr und durch den Kanal der ersten Spule hindurch und legten so, bevor sie in den Analysator gelangten, welcher sich zwischen den Polschuhen befand, einen Weg von 150 cm zurück.

Beobachtungen an Paraffin und Eisen. Die Beobachtungen, welche an Paraffin als Analysator und als Medium angewendet, in welchem die magnetische Drehung der Polarisationsebene der Röntgenstrahlen untersucht wurde, vorgenommen wurden, bestehen aus zwei

Tabelle 1.

Zeit	Winkel																
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t	18,1	18,0	18,5	18,9	18,9	19,4	19,7	19,5	19,8	19,2	18,8	18,0	17,1	16,8	16,9	16,5	16,9
t'	17,7	17,3	17,5	17,7	18,0	18,7	19,2	19,7	19,9	19,7	19,2	18,4	18,0	17,7	17,5	17,3	17,6
t''	17,1	16,7	16,9	17,8	17,6	18,2	19,1	19,9	20,1	20,0	19,7	19,6	19,0	19,1	18,8	18,4	19,2
$1/t$	0,0552	0,0555	0,0541	0,0529	0,0529	0,0515	0,0508	0,0513	0,0505	0,0521	0,0532	0,0555	0,0585	0,0595	0,0592	0,0606	0,0592
$1/t'$	0,0565	0,0578	0,0571	0,0565	0,0555	0,0535	0,0521	0,0508	0,0502	0,0508	0,0521	0,0543	0,0555	0,0565	0,0571	0,0578	0,0568
$1/t''$	0,0585	0,0599	0,0592	0,0562	0,0568	0,0550	0,0524	0,0502	0,0498	0,0500	0,0508	0,0510	0,0526	0,0524	0,0532	0,0543	0,0521

Tabelle 2.

Zeit	Winkel																
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t_1	14,7	14,2	14,4	14,4	14,5	14,9	15,7	16,1	16,1	15,9	15,5	15,1	14,7	14,4	14,1	14,1	14,7
t_2	14,4	14,0	14,4	14,4	14,3	14,9	—	16,0	16,1	16,0	15,5	14,9	14,3	14,3	14,3	14,0	14,6
t_3	14,8	14,2	14,6	14,6	14,8	14,9	15,3	16,0	16,1	16,0	15,3	15,1	14,8	14,7	14,2	14,1	14,7
Mittelwert t . .	14,6	14,1	14,5	14,5	14,5	14,9	15,5	16,0	16,1	16,0	15,4	15,0	14,6	14,5	14,2	14,1	14,7
t'_1	14,9	14,0	14,3	14,2	14,7	14,9	15,7	16,0	16,1	16,1	15,4	15,0	14,9	14,4	14,0	14,0	14,9
t'_2	—	13,9	13,9	14,3	14,4	14,7	15,2	15,7	16,1	15,9	15,1	14,6	14,3	14,1	13,9	13,7	14,5
t'_3	14,6	13,7	13,7	14,4	14,6	15,1	15,7	16,0	16,1	16,0	15,7	14,9	14,4	14,5	13,9	13,7	14,7
* Mittelwert t' . .	14,7	13,9	14,0	14,3	14,6	14,9	15,5	15,9	16,1	16,0	15,4	14,8	14,5	14,3	13,9	13,8	14,7
t''_1	14,9	14,0	14,1	14,5	14,7	15,1	15,5	16,1	16,1	16,0	15,3	15,1	14,3	14,6	14,1	14,0	14,7
t''_2	14,9	14,2	13,9	14,4	14,5	15,0	15,2	15,6	16,1	15,5	15,3	14,9	14,5	14,4	14,3	14,3	14,9
t''_3	14,8	13,9	14,2	14,6	14,3	14,6	15,6	16,1	16,1	15,9	15,1	14,4	14,2	14,2	13,8	13,8	—
Mittelwert t'' .	14,9	14,0	14,1	14,5	14,5	14,9	15,4	15,9	16,1	15,8	15,2	14,8	14,3	14,4	14,1	14,0	14,8

Tabelle 3.

Zeit	Winkel																
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t_1	14,6	14,3	14,5	14,4	14,9	15,1	15,5	15,8	16,1	15,7	15,7	15,0	14,5	14,3	14,3	14,4	14,9
t_2	14,6	14,0	—	14,3	14,3	15,0	15,5	15,9	16,1	16,0	15,6	15,1	14,6	14,4	14,2	14,0	14,6
t_3	14,2	14,2	—	14,2	14,6	15,3	15,3	15,9	16,1	15,9	15,6	—	14,4	14,2	14,2	14,3	14,4
t_4	14,8	14,2	14,2	14,5	14,8	15,1	15,6	16,1	16,1	15,8	15,2	—	14,4	14,4	14,3	13,8	—
Mittelwert t	14,6	14,2	14,3	14,4	14,6	15,1	15,5	15,9	16,1	15,9	15,5	15,1	14,5	14,3	14,3	14,1	14,6
t'_1	14,4	14,0	14,1	14,5	15,1	15,4	15,7	16,1	16,1	15,7	15,4	14,8	14,8	14,3	14,3	14,1	15,0
t'_2	14,2	13,8	14,2	14,2	14,5	15,1	15,8	16,1	16,1	16,0	15,3	15,1	14,6	14,3	13,9	13,8	15,0
t'_3	—	13,8	13,7	14,3	14,5	14,7	15,4	16,1	16,1	16,2	15,6	14,6	14,0	14,3	13,9	14,0	14,5
t'_4	14,5	13,8	14,3	14,9	14,8	14,9	15,6	15,8	16,1	15,6	14,9	14,8	14,4	14,4	14,2	14,0	14,6
Mittelwert t'	14,4	13,9	14,1	14,5	14,7	15,0	15,6	16,0	16,1	15,9	15,3	14,8	14,5	14,3	14,1	14,0	14,8
t''_1	14,7	14,3	14,2	—	15,2	15,5	16,2	16,2	16,1	16,1	16,1	15,4	14,8	14,8	14,5	14,5	—
t''_2	14,6	13,7	14,2	14,4	14,6	15,0	15,5	15,9	16,1	15,7	15,8	15,0	14,9	14,5	13,9	13,7	14,6
t''_3	—	—	13,6	—	—	—	—	—	16,1	15,9	—	—	—	—	14,1	13,9	14,5
t''_4	14,8	14,0	14,4	14,9	14,6	15,5	15,7	16,1	16,1	16,1	15,5	14,6	—	14,5	14,3	14,0	14,9
Mittelwert t''	14,7	14,0	14,1	14,6	14,8	15,3	15,8	16,0	16,1	16,0	15,8	15,0	14,8	14,6	14,2	14,0	14,7

Tabelle 4.

Zeit	Winkel																
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t	14,6	14,1	14,4	14,5	14,6	15,0	15,5	16,0	16,1	16,0	15,5	15,0	14,6	14,4	14,3	14,1	14,6
t'	14,6	13,9	14,0	14,4	14,6	14,9	15,5	16,0	16,1	16,0	15,4	14,8	14,5	14,3	14,0	13,9	14,7
t''	14,8	14,0	14,1	14,5	14,6	15,1	15,6	15,9	16,1	15.9	15.5	14,9	14,6	14,5	14,1	14,0	14,8
$1/t$	0,0685	0,0709	0,0694	0,0690	0,0685	0,0666	0,0645	0,0625	0,0621	0,0625	0,0645	0,0666	0,0685	0,0694	0,0699	0,0709	0,0685
$1/t'$	0,0685	0,0719	0,0714	0,0694	0,0685	0,0671	0,0645	0,0625	0,0621	0,0625	0,0649	0,0676	0,0690	0,0699	0,0714	0,0719	0,0680
$1/t''$	0,0676	0,0714	0,0709	0,0690	0,0685	0,0662	0,0641	0,0629	0,0621	0,0629	0,0645	0,0671	0,0685	0,0690	0,0709	0,0714	0,0676

Serien: die erste derselben enthält drei Gruppen von Beobachtungen, die zweite deren vier. In jeder Gruppe der ersten Serie wurden die Beobachtungen so angestellt, daß zuerst die Zeit t_1 notiert wurde, welche das Elektrometerblättchen bei den verschiedenen Lagen der Ionisationskammer zum Ausschlag über zehn Skalenteile gebrauchte, wenn das magnetische Feld in der einen Richtung wirkte. Dann wurde die Zeit t_1' für dieselben Lagen der Ionisationskammer ohne Magnetfeld notiert, und endlich die Zeit t_1'' bei der Wirkung des entgegengesetzt gerichteten Magnetfeldes.

Die Röhre arbeitete bei einer Spannung von 26,5 kV, die Stromstärke betrug 6 mA. Das Magnetfeld, welches einen Strom von 4 Amp.

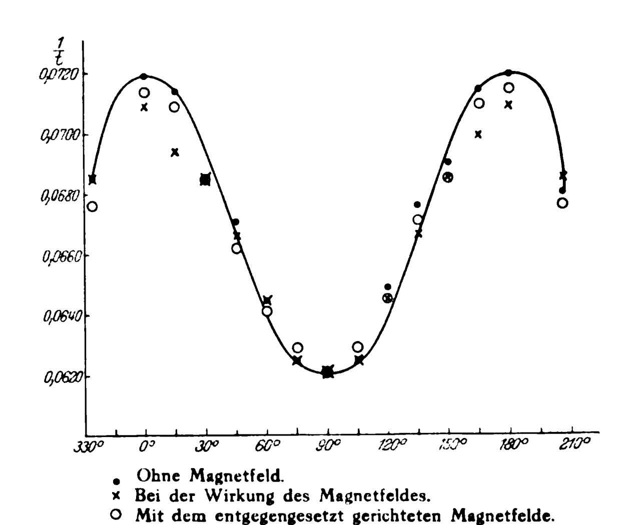


Fig. 2.

herstellte, wurde gleich 750 Gauß gefunden. Die Resultate der ersten Beobachtungsserie sind in der Tabelle 2 angegeben (s. S. 889).

Die Beobachtungen der zweiten Serie wurden in der Weise vorgenommen, daß die Zeiten t_1, t_1' und t_1'' notiert wurden, in welchen das Elektrometerblättchen die zehn Skalenteile für eine bestimmte Lage der Ionisationskammer unter der Wirkung des Magnetfeldes in der einen Richtung, dann ohne Magnetfeld und schließlich bei entgegengesetzt gerichtetem Magnetfeld durchlief.

Alsdann wurden die entsprechenden Zeitintervalle für eine andere Lage der Ionisationskammer bestimmt usw. Die Röhrenspannung betrug 26,5 kV, die Stromstärke 6 mA, das Magnetfeld war bei 4 Amp.

gleich 750 Gauß. Die Beobachtungsresultate dieser Serie sind in der Tabelle 3 (s. S. 890) zusammengestellt.

Die Mittelwerte der entsprechenden t beider Beobachtungsserien und die diesen Zeitintervallen reziproken Größen, welche als Maß der Energie der Sekundärstrahlung dienen, sind in der Tabelle 4 (s. S. 890) angegeben.

Die Zahlen der Tabelle 4 und die Kurve der Fig. 2, welche nach den Angaben der Tabelle 4 den Gang der Größe $1/t$ illustriert, geben kein Anzeichen für das Vorhandensein einer magnetischen Drehung der Polarisationsebene der Röntgenstrahlen. welche stark genug wäre, um bei den vorhandenen Versuchsbedingungen beobachtet werden zu können.

In der Tat liegen die Punkte der Kurve für die verschiedenen $1/t$ und $1/t''$, welche der Energie der sekundären Röntgenstrahlen bei Anwesenheit des Magnetfeldes entsprechen, hauptsächlich auf der einen Seite der Kurve oder auf der Kurve selbst, und weisen nicht auf eine Richtungsänderung der Polarisationsebene, sondern auf eine schwache Abnahme der Energie hin.

Wenn man nach Bassler[1]) den Polarisationsgrad, welcher für die primären Strahlen für Paraffin erhalten wurde, nach den Angaben der Tabelle 4 berechnet, so bekommt man die folgende Werte:

$$P_1 = \frac{100 \cdot \left(\frac{1}{t_{0-180}} - \frac{1}{t_{90}}\right)}{\frac{1}{t_{0-180}} + \frac{1}{t_{90}}} = 6,6 \pm 0,1 \text{ Proz.};$$

$$P_2 = \frac{100 \cdot \left(\frac{1}{t'_{0-180}} - \frac{1}{t'_{90}}\right)}{\frac{1}{t'_{0-180}} + \frac{1}{t'_{90}}} = 7,3 \pm 0,1 \text{ Proz.};$$

$$P_3 = \frac{100 \cdot \left(\frac{1}{t''_{0-180}} - \frac{1}{t''_{90}}\right)}{\frac{1}{t''_{0-180}} + \frac{1}{t''_{90}}} = 7,0 \pm 0,2 \text{ Proz.};$$

Die Tabelle 1 gibt für den Polarisationsgrad der primären Röntgenstrahlen ohne Magnetfeld 7 Proz. Unsere früheren Versuche (l. c.) haben bei denselben Versuchsbedingungen, welchen die Tabelle 1 entspricht, für die Polarisation, die an Paraffin beobachtet wurde, 6,6 $\pm$ 0,1 Proz. ergeben. Da der mittlere Fehler für die Werte von P bis zu $\pm$ 0,2 bis

[1]) Ann. d. Phys. **28**, 808, 1909.

0,3 ansteigt, so muß man die Angaben der Tabelle 4 ohne Magnetfeld mit den Angaben der Tabelle 1 und mit den Resultaten der früheren Beobachtungen als übereinstimmend betrachten. Die kleine Änderung des beobachteten Polarisationsgrades bei der Wirkung der Magnetfelder, ebenso wie der Charakter der Kurve der Fig. 2, können durch Beobachtungsfehler erklärt werden.

Wie schon oben bemerkt wurde, wurden die nachfolgenden Beobachtungen mit Eisen vorgenommen, für welches man, wenn dieser Stoff als Analysator gebraucht wäre, ein anderes Verhalten erwarten konnte. Der zu erwartende Unterschied könnte aus zwei Gründen auftreten.

Es müssen bei der Röhrenspannung von 26,5 kV die charakteristischen Strahlen der K-Serie des Eisens schon mächtig auftreten, und folglich müssen die Beobachtungen hinsichtlich der magneto-optischen Erscheinung in der Nähe der Absorptionsbande der in das Eisen eindringenden Strahlen, d. h. in dem Gebiet der deutlichsten Änderungen des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Wellenlänge stattfinden.

Der Einfluß der ferromagnetischen Eigenschaften eines Stoffes müßte sich in der Weise kundgeben, daß anstatt der Wirkung des magnetischen Feldes, welches bei unseren Versuchsbedingungen nicht stark sein konnte, der Magnetisierungsgrad des Eisens in dem gegebenen Felde eine Bedeutung haben würde.

Ebenso wie mit Paraffin wurden mit Eisen auch zwei Beobachtungsserien, jede aus drei Gruppen bestehend, vorgenommen. Die Reihenfolge der Einschaltung des Magnetfeldes in jeder Serie blieb dieselbe wie im Falle des Paraffins.

Bei der ersten Beobachtungsserie betrug die Arbeitsspannung an der Röhre 26,5 kV, die Stromstärke war im Mittel gleich 8 mA. Das Magnetfeld, bei einer mittleren Stromstärke von 3,75 Amp., wurde gleich 2700 Gauß gefunden.

Die Resultate der ersten Beobachtungsserie sind in der Tabelle 5 zusammengestellt, wo t, t' und t'' die Zeit in Sekunden bedeuten, die das Elektrometerblättchen brauchte, um 10 Skalenteile bei verschiedenen Lagen der Ionisationskammer zu durchlaufen.

Während der zweiten Beobachtungsserie, die sich von der ersten durch die oben erwähnte Reihenfolge der Einschaltung des Magnetfeldes unterschied, arbeitete die Röhre bei einer Spannung von 30,0 kV. Diese höhere Spannung wurde durch den Wunsch diktiert, eine größere Energie der primären Strahlen zu erhalten, ohne eine merkliche Änderung in den Versuchsbedingungen hervorzurufen; eine größere Stromstärke als im



Tabelle 5.

Zeit	Winkel																
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t_1	20,4	20,0	20,3	20,1	20,0	20,2	20,9	20,8	21,0	21,1	—	20,3	20,5	20,0	19,9	20,0	—
t_2	20,2	20,0	20,0	20,2	20,0	20,7	21,0	—	21,3	21,1	20,7	20,7	19,8	19,9	20,1	20,0	—
t_3	20,1	20,0	20,3	20,3	20,1	20,5	20,6	20,9	21,2	21,0	20,4	20,2	20,3	20,3	20,0	19,9	20,3
Mittelwert t . .	20,2	20,0	20,2	20,2	20,0	20,5	20,8	20,9	21,1	21,1	20,6	20,4	20,2	20,1	20,0	20,0	20,3
t'_1	20,1	20,0	20,0	20,1	20,2	20,1	20,5	20,7	20,9	20,8	20,7	20,0	20,4	19,8	20,0	20,0	20,3
t'_2	20,4	20,0	20,0	20,2	20,4	20,4	—	—	21,1	20,9	20,5	20,2	20,1	20,2	20,4	20,0	—
t'_3	20,5	20,0	19,7	20,1	20,1	20,2	20,4	20,6	21,0	21,1	20,7	20,5	20,2	20,2	20,0	19,9	—
Mittelwert t' .	20,3	20,0	19,9	20,1	20,2	20,2	20,5	20,7	21,0	20,9	20,6	20,2	20,2	20,1	20,1	20,0	20,3
t''_1	—	20,0	19,8	20,3	20,1	20,1	20,5	20,9	21,1	20,7	20,6	20,0	20,2	20,2	20,3	20,0	—
t''_2	20,1	20,0	19,9	20,1	20,0	20,1	20,2	20,7	21,0	20,7	20,4	19,8	20,0	19,9	19,9	20,0	20,1
t''_3	20,3	20,0	19,9	20,0	20,2	20,2	20,4	20,4	20,7	21,1	20,4	20,6	20,2	20,1	19,9	20,1	20,1
Mittelwert t'' .	20,2	20,0	19,9	20,1	20,1	20,1	20,4	20,7	20,9	20,8	20,5	20,1	20,1	20,1	20,0	20,0	20,1

Tabelle 6.

Zeit	Winkel																
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t_1	20,4	20,0	20,2	20,3	20,3	20,4	20,9	20,8	21,2	—	—	20,8	20,4	20,2	20,0	20,0	20,5
t_2	20,2	20,0	20,0	20,4	20,5	20,6	21,0	21,0	21,1	21,0	21,0	20,6	20,4	20,4	20,1	20,1	20,3
t_3	20,3	20,0	20,3	20,3	20,2	20,4	20,6	20,7	21,0	21,2	20,4	20,5	20,0	20,2	20,3	19,7	20,2
Mittelwert t . .	20,3	20,0	20,2	20,3	20,3	20,5	20,8	20,8	21,1	21,1	20,7	20,6	20,3	20,3	20,1	19,9	20,3
t'_1	20,0	20,0	19,8	19,8	20,0	20,4	20,8	20,8	21,0	21,2	20,8	20,0	20,2	20,0	20,1	20,0	20,1
t'_2	20,1	20,0	20,1	20,2	20,2	20,7	21,0	21,2	21,1	21,2	21,1	20,5	20,2	20,1	19,9	20,0	20,2
t'_3	20,4	20,0	20,2	20,3	20,4	20,4	20,6	21,0	21,1	21,1	20,5	20,3	19,9	20,0	20,0	19,9	20,3
Mittelwert t' .	20,2	20,0	20,0	20,1	20,2	20,5	20,8	21,0	21,1	21,2	20,8	20,3	20,1	20,0	20,0	20,0	20,2
t''_1	20,3	20,0	20,1	19,8	19,8	20,1	20,4	20,5	21,0	20,9	20,4	20,0	20,0	20,2	20,0	20,0	20,2
t''_2	20,3	20,0	20,0	20,4	20,5	20,4	20,7	20,9	21,0	20,9	21,1	20,7	20,2	20,3	20,0	19,9	20,4
t''_3	20,6	20,0	20,3	20,5	20,5	20,7	20,8	21,1	21,1	20,7	20,7	20,5	20,5	20,3	20,3	20,0	20,5
Mittelwert t'' .	20,4	20,0	20,1	20,2	20,3	20,4	20,6	20,8	21,0	20,8	20,7	20,4	20,2	20,3	20,1	20,0	20,3

Mittel gleich 8,6 mA konnte nicht durch die Röhre geschickt werden. Das Magnetfeld betrug bei der mittleren Stromstärke von 3,75 Amp. 2700 Gauß.

Die Resultate der zweiten Beobachtungsserie sind in der Tabelle 6 zusammengestellt. t, t' und t'' bedeuten dabei die Zeit in Sekunden, welche das Elektrometerblättchen brauchte, um 15 Skalenteile bei den verschiedenen Lagen der Ionisationskammer zu durchlaufen.

Die Mittelwerte der entsprechenden t für die beiden Serien und die zu ihnen reziproken Größen, welche als Energiemaß für die sekundären Strahlen dienen, sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

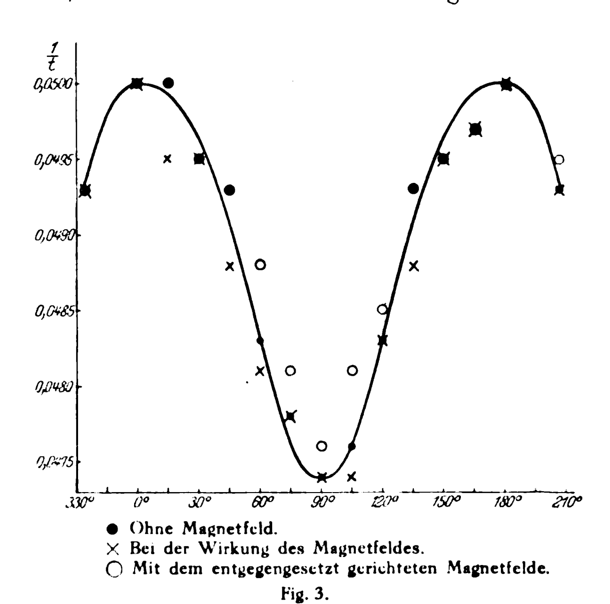


Fig. 3.

Die Kurve der Fig. 3 ist nach den Angaben der Tabelle 7 gezeichnet. Auch so, wie es für die Beobachtungen an Paraffin galt, geben die Tabelle 7 und die Kurve der Fig. 3, welche den Gang der Größen $1/t$ illustriert, kein Anzeichen dafür, daß eine magnetische Drehung der Polarisationsebene der Röntgenstrahlen vorhanden ist, die genügend groß wäre, um bei den gegebenen Versuchsbedingungen nachweisbar zu sein. Die Punkte $1/t$ und $1/t''$, welche der Energie der Sekundärstrahlung bei dem Vorhandensein des magnetischen Feldes entsprechen, weisen nur auf eine geringere Gesetzmäßigkeit in der Verteilung der Energie als im Falle der Abwesenheit des magnetischen Feldes hin.

Tabelle 7.

Zeit	Winkel								
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°	90°
t	20,3	20,0	20,2	20,2	20,2	20,5	20,8	20,9	21,1
t'	20,3	20,0	20,0	20,1	20,2	20,3	20,7	20,9	21,1
t''	20,3	20,0	20,0	20,2	20,2	20,3	20,5	20,8	21,0
$1/t$	0,0493	0,0500	0,0495	0,0495	0,0495	0,0488	0,0481	0,0478	0,0474
$1/t'$	0,0493	0,0500	0,0500	0,0497	0,0495	0,0493	0,0483	0,0478	0,0474
$1/t''$	0,0493	0,0500	0,0500	0,0495	0,0495	0,0493	0,0488	0,0481	0,0476

Zeit	Winkel							
	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t	21,1	20,7	20,5	20,2	20,2	20,1	20,0	20,3
t'	21,0	20,7	20,3	20,2	20,1	20,1	20,0	20,3
t''	20,8	20,6	20,3	20,2	20,2	20,1	20,0	20,2
$1/t$	0,0474	0,0483	0,0488	0,0495	0,0495	0,0497	0,0500	0,0493
$1/t'$	0,0476	0,0483	0,0493	0,0495	0,0497	0,0497	0,0500	0,0493
$1/t''$	0,0481	0,0485	0,0493	0,0495	0,0495	0,0497	0,0500	0,0495

In jedem Falle sind aber diese Punkte nach den beiden Seiten der Kurve nicht so verteilt, daß ihre Lage bei dem Durchgang der Kurve durch 90° durch das Reziprokbild in bezug auf den Kurvenast ersetzt werden könnte, was dem Vorhandensein einer Drehung der Polarisationsebene entsprechen würde.

Wenn man nach Bassler[1]) den Polarisationsgrad, welcher für die Primärstrahlung im Falle des Eisens beobachtet wurde, nach den Angaben der Tabelle 7 berechnet, so erhält man folgende Werte:

$$P_1 = \frac{100 \cdot \left(\frac{1}{t_{0-180}} - \frac{1}{t_{90}}\right)}{\frac{1}{t_{0-180}} + \frac{1}{t_{90}}} = 2{,}6 \pm 0{,}09 \text{ Proz.};$$

$$P_2 = \frac{100 \left(\frac{1}{t'_{0-180}} - \frac{1}{t'_{90}}\right)}{\frac{1}{t'_{0-180}} + \frac{1}{t'_{90}}} = 2{,}6 \pm 0{,}07 \text{ Proz.};$$

$$P_3 = \frac{100 \left(\frac{1}{t''_{0-180}} - \frac{1}{t''_{90}}\right)}{\frac{1}{t''_{0-180}} + \frac{1}{t''_{90}}} = 2{,}4 \pm 0{,}1 \text{ Proz.}$$

[1]) l. c.

In unserer früher erschienenen Arbeit (l. c.) wurde der Polarisationsgrad der primären Röntgenstrahlen für eine Röhre, die bei denselben Bedingungen arbeitete, wie es hier der Fall war, für Eisen ohne Magnetfeld gleich $2,4 \pm 0,03$ Proz. gefunden. Die Übereinstimmung der entsprechenden Größen ist eine gute. Der wahrscheinliche Fehler ist in der vorliegenden Arbeit bedeutend größer, was man ganz und gar der wegen der größeren Entfernung Röhre—Sekundärstrahler herabgesetzten Energie zuschreiben muß.

Die Elektronentheorie der Dispersion und Absorption führt für die magnetische Drehung der Polarisationsebene in einem durchsichtigen Medium und unter der Annahme, daß in diesem Medium nur eine Art von Elektronen vorhanden ist, zu folgender Formel:

$$\chi = \frac{\lambda . L . e . H}{2 m . c^2} \cdot \frac{dn}{d\lambda}\ [1], \qquad (1)$$

wo λ, e, H, m, c die bekannten Größen bedeuten und L die Wegstrecke der Strahlen im Medium bezeichnet.

Zur Berechnung von χ nach dieser Formel für Paraffin fehlt uns die Kenntnis der Größe $\frac{dn}{d\lambda}$. Zur oberflächlichen Berechnung können wir aus der Arbeit von Siegbahn (l. c.) die Werte n für die verschiedenen λ in Glas entnehmen: $\delta . 10^{-6} = (1 - n) . 10^{-6} = 12,38$ für $\lambda = 1,933$ Å und $\delta . 10^{-6} = 1,22$ für $\lambda = 0,630$ Å; folglich wird

$$\frac{\Delta n}{\Delta \lambda} = \frac{11,16 . 10^{-6}}{1,3 . 10^{-8}} = 8,6 . 10^2.$$

Für den maximalen Wert von L kann man die Halbwertschicht für Paraffin für die Wellenlänge mit der maximalen Energie bei unseren Versuchsbedingungen annehmen. Die Wellenlänge wird nach der Formel

$$\lambda = \frac{12,3}{26,5} = 0,470 \text{ Å}$$

berechnet. Der Massenabsorptionskoeffizient für $\lambda = 0,470$ Å in Kohlenstoff ist gleich 0,31. Dann wird L nach der Formel

$$\frac{1}{2} = e^{-\frac{\mu}{\varrho} \cdot L \cdot \varrho}$$

gefunden, woraus $L = 2,5$ cm wird.

---

[1]) W. Voigt, Graetz, Handb. d. Elektrizität u. d. Magnetismus **4**, 563.

Wenn man in die Formel (1) die entsprechenden Werte der eingehenden Größen einsetzt, so erhält man

$$\chi = \frac{0{,}47 \,.\, 10^{-8} \,.\, 2{,}5 \,.\, 750 \,.\, 1{,}77 \,.\, 10^{7} \,.\, 8{,}6 \,.\, 10^{2} \,.\, 3 \,.\, 10^{10}}{2 \,.\, 9 \,.\, 10^{20}} = 2{,}2 \,.\, 10^{-6}$$

oder in Bogensekunden ausgedrückt:

$$\chi = 2{,}2 \,.\, 10^{-6} \,.\, 206\,265 = 0{,}4''.$$

Es muß also die magnetische Drehung der Polarisationsebene der Röntgenstrahlen in Paraffin so klein sein (unter der Bedingung, daß die oben gemachten Annahmen erlaubt sind), daß sie nicht experimentell nachgewiesen werden kann. Die an Paraffin vorgenommenen Beobachtungen widersprechen also nicht der Theorie.

In ferromagnetischen Stoffen muß die Drehung der Polarisationsebene bei den gleichen Versuchsbedingungen 32 000- bis 35 000 mal größer als in Glas sein [1]). Im Falle des Eisens war bei unseren Beobachtungen das magnetische Feld etwa viermal stärker als im Falle des Paraffins, die Größe L aber ist für Eisen kleiner als für Paraffin. Nach der Formel

$$\frac{1}{2} = e^{-\frac{\mu}{\varrho} \cdot L \cdot \varrho}$$

finden wir für Eisen bei $\lambda = 0{,}470$ Å und $\frac{\mu}{\varrho} = 11{,}22$ für die Größe L den Wert 0,01 cm, und es sind folglich die Versuchsbedingungen für Eisen und Paraffin nicht gleich. Die magnetische Drehung der Polarisationsebene der Röntgenstrahlen müßte in Eisen 560 mal größer als in Paraffin sein:

$$\chi = 0{,}4'' \,.\, 560 = 224'' \cong 4{,}0'.$$

Die Frage wird dadurch komplizierter, daß in dem Wellenbereich, welcher nahe zur K-Serie des Eisens liegt, in diesem Stoffe eine selektive Absorption eintreten muß, und es kann dann $\frac{dn}{d\lambda}$ ganz andere Werte als in dem Gebiet haben, welches weit entfernt von der Absorptionsbande liegt. Für Natriumdämpfe, weit von der Linie $D_1 D_2$, ist $\frac{\Delta n}{\Delta \lambda} \cong 10^2$, für $\lambda = 589{,}76$ mμ bis $\lambda = 588{,}06$ mμ ist dieser Bruch etwa gleich 10^6 [2]). Wenn man solche Änderungen der Größe $\frac{dn}{d\lambda}$ für Eisen zuläßt, also an-

[1]) Wied. Ann. **23**, 228, 1884; **27**, 191, 1886.

[2]) Phys. ZS. **5**, 751, 1904.



nimmt, daß die Größenordnung von $\frac{dn}{d\lambda}$ für die Wellen des primären Strahlenbündels weit von der selektiven Absorptionsbande gleich 10^2 und in ihrer Nähe gleich 10^5 ist, so kann man eine Drehung der Polarisationsebene der Wellen des kontinuierlichen Spektrums (die charakteristischen Strahlen sind nicht polarisiert) von einigen Bogenminuten an bis zu einigen Zehnergraden erwarten. Die in der zur Achse des primären Strahlenbündels senkrechten Ebene und unter der Wirkung des magnetischen Feldes zu beobachtende Energie der sekundären Strahlung muß einen mittleren Effekt des Feldes auf die Polarisationsebene der Wellen, welche von der Röntgenröhre ausgesandt werden, aufweisen.

Die Versuchsergebnisse im Falle des Eisens erlauben es nicht, den Schluß zu ziehen, daß eine deutliche Drehung der Polarisationsebene vorhanden ist, sie widersprechen aber jedenfalls auch nicht einer solchen Möglichkeit.

Die Punkte der Fig. 3, welche der Energie der sekundären Strahlung in Eisen entsprechen, liegen ohne und mit Magnetfeld nicht auf einer glatten Kurve, wie es bei Nichtvorhandensein der Drehung der Fall sein müßte. Alle Punkte ordnen sich vielmehr zwischen zwei Kurven, welche gemäß der Annahme einer Drehung der Polarisationsebene im Eisen um $\pm 10^0$ gezeichnet sind, an. Solche Schwankungen der Größe der gemessenen Energie fallen außerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtungen.

Über die Frage, welcher die vorliegende Arbeit gewidmet ist, finden sich in der Literatur nur zwei kurze Bemerkungen.

Die eine lesen wir in der Arbeit von Blondlot[1]): „Il est extrêmement probable que la rotation magnétique existe aussi, tant pour les rayons X que pour les rayons S. On peut penser également que les propriétés de ces rayons, relatives à la polarisation, s'étendent aux rayons tertiaires, etc.“. Die andere Bemerkung findet sich in der Arbeit von Bassler[2]), wo es heißt, daß die Schlüsse von Blondlot nicht bestätigt werden konnten.

Auf Grund der Resultate der vorliegenden Arbeit und des Versuchs, bei den gemachten Annahmen die Folgerungen der Elektronentheorie der Dispersion auf die zu behandelnde Frage anzuwenden, ziehen wir den folgenden Schluß:

Beim Durchgang primärer Röntgenstrahlen durch einen Stoff, welcher keine selektive Absorption für die Wellenlängen des Spektrums dieser

[1]) Journ. de phys. (4) **11**, 169, 1903.
[2]) l. c.

Strahlen aufweist, kann die magnetische Drehung der Polarisationsebene wegen der Kleinheit des Drehungswinkels nicht beobachtet werden. Beim Durchgang der primären Strahlen durch einen Stoff, welcher eine selektive Absorption für diese Strahlen aufweist, und auch durch ferromagnetische Stoffe, kann man eine Drehung der Polarisationsebene erwarten, aber eine genaue Messung des Drehungswinkels ist sehr schwierig.

Dem Ziele der quantitativen Bestimmung der Drehung der Polarisationsebene würde am besten die Beobachtung der Drehung der Polarisationsebene von vollständig polarisierten, genügend monochromatischen Strahlen bei ihrem Durchgang durch einen ferromagnetischen Strahleranalysator entsprechen, welcher tertiäre Strahlung aussendet.

Über die Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen Zentrums mit Berücksichtigung der Massenveränderung bei der Ausstrahlung. II.

Zugleich Antwort auf die Bemerkung des Herrn Kudar[1]).

Von **M. Bronstein** in Leningrad.

(Eingegangen am 23. September 1926.)

In seiner Bemerkung sagt Herr Kudar, daß die in meiner Arbeit[2]) hingeschriebenen Bewegungsgleichungen des Elektrons dem Relativitätsprinzip widersprechen. Man kann aber leicht zeigen, daß dieser Einwand unrichtig ist, denn es läßt sich eine einfache Tensorgleichung direkt bilden, die der Kovarianzforderung der Relativitätstheorie genügt und im speziellen Falle der in meiner Arbeit benutzten Koordinaten die dort hingeschriebenen Differentialgleichungen (14) liefert.

In einer ebenen Welt sei

$$d s^2 = g_{i k} d x_i d x_k \tag{1}$$

der Ausdruck der invarianten Fundamentalform in beliebigen Koordinaten. Gemäß der Einsteinschen Summationsvorschrift ist in dieser Formel das Summationszeichen $\sum_{i=0}^{3} \sum_{k=0}^{3}$ fortgelassen. Die Koordinaten x_0, x_1, x_2, x_3 eines bewegten Elektrons sind gewisse Funktionen der Eigenzeit s, und der aus ihren Ableitungen gebildete Vektor $m_0 \frac{d x_i}{d s}$, wo m_0 eine beliebige Funktion dieser Koordinaten bedeutet, ist kontravariant. Ich will nun zeigen, daß der Ausdruck

$$\frac{d}{ds}\left(m_0 \frac{d x_i}{d s}\right) + m_0 \begin{Bmatrix} i \\ k l \end{Bmatrix} \frac{d x_k}{d s} \frac{d x_l}{d s}$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **37**, 861, 1926.

[2]) Ebenda **35**, 863, 1926. Ich will hier in Ergänzung zu den in ZS. f. Phys. **37**, 234, 1926 gedruckten „Berichtigungen" auf einen Rechenfehler auf S. 872 dieser Arbeit hinweisen: die auf dieser Seite unten geschriebenen Werte der Konstanten C und A der Sommerfeldschen Feinstrukturtheorie sind unrichtig; man muß dort lesen

$$C = \frac{e^2 Z m_0}{p^2 \gamma^2}\left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right) \quad \text{und} \quad A = \sqrt{\frac{2 W m_0}{p^2 \gamma^2} + \frac{W^2}{c^2 p^2 \gamma^2} + C^2}.$$

(Diese Bemerkung verdanke ich Herrn Otto Emersleben in Kiel.)

die i-Komponente eines bestimmten kontravarianten Vektors ist. In diesem Ausdruck ist das Summationszeichen $\sum_{k=0}^{3}\sum_{l=0}^{3}$ nach der Einsteinschen, im folgenden immer geltenden Vorschrift fortgelassen, und $\left\{ {i \atop k\,l} \right\}$ bedeutet das „geschwungene" Christoffelsche Dreiindizessymbol, d. h.

$$\left\{ {i \atop k\,l} \right\} = \frac{1}{2} g^{im} \left(\frac{\partial g_{lm}}{\partial x_k} + \frac{\partial g_{mk}}{\partial x_l} - \frac{\partial g_{kl}}{\partial x_m} \right),$$

wo g^{im} das algebraische Komplement des Elements g_{im} in der Determinante $|g_{ik}|$ $(i, k = 0, 1, 2, 3)$, geteilt durch diese Determinante ist.

In der Tat ist, wenn A^i einen willkürlichen kontravarianten Vektor bedeutet, dessen Komponenten differenzierbare Funktionen der Koordinaten sind, seine kovariante Ableitung

$$\frac{\partial A^i}{\partial x_k} + \left\{ {i \atop k\,l} \right\} A^l$$

ein gemischter Tensor zweiter Stufe [1]), und das innere Produkt dieses Tensors mit dem kontravarianten Vektor $\frac{d x_k}{d s}$:

$$\frac{\partial A^i}{\partial x_k}\frac{d x_k}{d s} + \left\{ {i \atop k\,l} \right\} A^l \frac{d x_k}{d s} = \frac{d A^i}{d s} + \left\{ {i \atop k\,l} \right\} A^l \frac{d x_k}{d s},$$

ist wieder ein kontravarianter Vektor. Wenn wir den willkürlichen Vektor A^i gleich $m_0 \frac{d x_i}{d s}$ setzen (m_0 ist eine Invariante), so erhalten wir einen kontravarianten Vektor

$$\frac{d}{d s}\left(m_0 \frac{d x_i}{d s} \right) + m_0 \left\{ {i \atop k\,l} \right\} \frac{d x_k}{d s}\frac{d x_l}{d s}.$$

Diese Tatsache können wir auch direkt verifizieren, indem wir zu einem neuen Koordinatensystem x'_0, x'_1, x'_2, x'_3 übergehen; wir betrachten den Ausdruck

$$\frac{d}{d s}\left(m_0 \frac{d x'_i}{d s} \right) + m_0 \left\{ {i \atop \alpha\,\beta} \right\}' \frac{d x'_\alpha}{d s}\frac{d x'_\beta}{d s}$$

$$= \frac{d}{d s}\left(m_0 \frac{d x_k}{d s}\frac{\partial x'_i}{\partial x_k} \right) + m_0 \left\{ {i \atop \alpha\,\beta} \right\}' \frac{d x_k}{d s}\frac{d x_l}{d s}\frac{\partial x'_\alpha}{\partial x_k}\frac{\partial x'_\beta}{\partial x_l}.$$

---

[1]) Vgl. z. B. A. S. Eddington, Relativitätstheorie in mathematischer Behandlung, S. 84, Formel (29, 4). Berlin, J. Springer, 1925.

Nun ist

$$\frac{d}{ds}\left(m_0 \frac{d x_k}{d s} \frac{\partial x_i'}{\partial x_k}\right) = \frac{\partial x_i'}{\partial x_k} \frac{d}{ds}\left(m_0 \frac{d x_k}{d s}\right) + m_0 \frac{d x_k}{d s} \frac{\partial^2 x_i'}{\partial x_k \partial x_l} \frac{d x_l}{d s},$$

folglich

$$\frac{d}{ds}\left(m_0 \frac{d x_i'}{d s}\right) + m_0 \begin{Bmatrix} i \\ \alpha\,\beta \end{Bmatrix}' \frac{d x_\alpha'}{d s} \frac{d x_\beta'}{d s}$$

$$= \frac{\partial x_i'}{\partial x_k} \frac{d}{ds}\left(m_0 \frac{d x_k}{d s}\right) + m_0 \frac{d x_k}{d s} \frac{d x_l}{d s}\left(\frac{\partial^2 x_i'}{\partial x_k \partial x_l} + \begin{Bmatrix} i \\ \alpha\,\beta \end{Bmatrix}' \frac{\partial x_\alpha'}{\partial x_k} \frac{\partial x_\beta'}{\partial x_l}\right).$$

Eine aus der Differentialgeometrie bekannte Formel [1]) lautet

$$\frac{\partial^2 x_i'}{\partial x_k \partial x_l} + \begin{Bmatrix} i \\ \alpha\,\beta \end{Bmatrix}' \frac{\partial x_\alpha'}{\partial x_k} \frac{\partial x_\beta'}{\partial x_l} = \begin{Bmatrix} m \\ k\,l \end{Bmatrix} \frac{\partial x_i'}{\partial x_m},$$

woraus sich durch Vertauschung der Summationsindizes k und m

$$\frac{d}{ds}\left(m_0 \frac{d x_i'}{d s}\right) + m_0 \begin{Bmatrix} i \\ \alpha\,\beta \end{Bmatrix}' \frac{d x_\alpha'}{d s} \frac{d x_\beta'}{d s}$$

$$= \frac{\partial x_i'}{\partial x_k}\left[\frac{d}{ds}\left(m_0 \frac{d x_k}{d s}\right) + m_0 \begin{Bmatrix} k \\ m\,l \end{Bmatrix} \frac{d x_m}{d s} \frac{d x_l}{d s}\right]$$

ergibt. Hieraus folgt, daß

$$\frac{d}{ds}\left(m_0 \frac{d x_i}{d s}\right) + m_0 \begin{Bmatrix} i \\ \alpha\,\beta \end{Bmatrix} \frac{d x_\alpha}{d s} \frac{d x_\beta}{d s}$$

dem Transformationsgesetz eines kontravarianten Vektors gehorcht. Wir betrachten nun eine neue Funktion φ der Koordinaten x_0, x_1, x_2, x_3. Der Vektor $\varphi_i = \frac{\partial \varphi}{\partial x_i}$ ist bekanntlich kovariant. Bilden wir den ihm „assoziierten" kontravarianten Vektor φ^i, so erhalten wir

$$\varphi^i = g^{ik} \varphi_k = g^{ik} \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \quad (i = 0,\ 1,\ 2,\ 3). \tag{2}$$

Die gesuchte Tensorgleichung können wir nun in der folgenden, vom benutzten Koordinatensystem ganz unabhängigen Form aufstellen:

$$\frac{d}{ds}\left(m_0 \frac{d x_i}{d s}\right) + m_0 \begin{Bmatrix} i \\ \alpha\,\beta \end{Bmatrix} \frac{d x_\alpha}{d s} \frac{d x_\beta}{d s} = -\frac{e}{c^2} \varphi^i \quad (i = 0.\ 1, 2, 3), \tag{3}$$

wo e und c universelle Konstanten sind (e ist die Ladung eines Elektrons in absoluten elektrostatischen Einheiten, c die Lichtgeschwindigkeit im

[1]) Vgl. z. B. A. S. Eddington, l. c. S. 90, Formel (31, 3), oder J. Becquerel, Le principe de relativité et la théorie de la gravitation, S. 165, Formel (34—13), Paris, Gauthier-Villars, 1922.

leeren Raume, in dem keine Gravitationswirkungen vorhanden sind). Das negative Vorzeichen der rechten Seite der Gleichung (3) entspricht dem hier betrachteten Falle eines negativen Elektrons.

Im Galileischen Bezugssystem der speziellen Relativitätstheorie haben die Koeffizienten der quadratischen Fundamentalform (1) folgende Werte:

$$g_{00} = 1, \quad g_{11} = g_{22} = g_{33} = -1, \quad g_{ik} = 0 \quad (\text{falls } i \neq k),$$

woraus auch folgt:

$$g^{00} = 1, \quad g^{11} = g^{22} = g^{33} = -1, \quad g^{ik} = 0 \quad (i \neq k).$$

Nach der Formel (2) haben wir dann

$$\varphi^0 = \frac{\partial \varphi}{\partial x_0}, \quad \varphi^i = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \, (i = 1, 2, 3).$$

Die Gleichungen (3) liefern ferner

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{ds}\left(m_0 \frac{d x_0}{d s}\right) &= -\frac{e}{c^2}\frac{\partial \varphi}{\partial x_0}, \\ \frac{d}{ds}\left(m_0 \frac{d x_i}{d s}\right) &= \frac{e}{c^2}\frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \quad (i = 1, 2, 3), \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

denn alle Dreiindizessymbole $\left\{ {i \atop \alpha\beta} \right\}$ verschwinden identisch. Führen wir nun die Zeit t durch die Gleichung $x_0 = c\,t$ ein, so erhalten wir

$$d s = \sqrt{d x_0^2 - d x_1^2 - d x_2^2 - d x_3^2} = c\,d t \sqrt{1 - \beta^2}, \tag{5}$$

worin β das Verhältnis der Geschwindigkeit des Elektrons zur Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Die Formeln (4) können wir mit Hilfe von (5) in folgender Form schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt}\left(\frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}\right) &= -\frac{e}{c^2}\frac{\partial \varphi}{\partial t}\sqrt{1 - \beta^2}, \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}\frac{d x_i}{d t}\right) &= e\frac{\partial \varphi}{\partial x_i}\sqrt{1 - \beta^2} \quad (i = 1, 2, 3). \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Diese Gleichungen sind in jedem Galileischen Koordinatensystem gültig, sie sind also gegenüber den Transformationen der Lorentzschen Gruppe kovariant. Dabei können m_0 und φ beliebige (aber, wie aus dem Folgenden klar wird, voneinander nicht unabhängige) Funktionen der vier Koordinaten x_0, x_1, x_2, x_3 sein. Setzen wir z. B. φ gleich einer Kon-

stante, die für alle Werte der Zeit- und Raumkoordinaten gleiche Werte hat, so erhalten wir

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}\right) = 0, \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{d x_i}{d t}\right) = 0 \quad (i = 1, 2, 3),$$

woraus erhellt, daß $\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$, alle $\frac{d x_i}{d t}$, β und ferner auch m_0 im Galileischen Koordinatensystem konstant sind. In beliebigen anderen Koordinaten erhalten wir in diesem Falle aus (2) und (3)

$$\frac{d^2 x_i}{d s^2} + \left\{ {i \atop \alpha\,\beta} \right\} \frac{d x_\alpha}{d s}\frac{d x_\beta}{d s} = 0 \quad (i = 0, 1, 2, 3),$$

d. h. die Gleichungen einer geodätischen Linie $\delta \int ds = 0$. In diesem Falle verschwinden alle φ^i, d. h. es ist kein elektrisches Feld vorhanden.

In meiner oben zitierten Arbeit ist ein besonderes Galileisches Koordinatensystem benutzt, in welchem das dort eine Rolle spielende Kraftzentrum ruht. Nun wählen wir die Funktion φ so, daß sie in diesem besonderen Koordinatensystem von der Zeit t unabhängig sei. Wir setzen nämlich $\varphi = \frac{e Z}{r}$ $(r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}$ und Z eine ganze Zahl) und erhalten

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt}\left(\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}\right) &= 0, \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{d x_i}{d t}\right) &= -\frac{e^2 Z}{r^3} x_i \sqrt{1-\beta^2}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die erste Gleichung liefert unmittelbar das Energieintegral

$$\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} = \text{const},$$

d. h. die Masse des Elektrons ist konstant. Die übrigen Gleichungen $(i = 1, 2, 3)$ sind identisch mit den Gleichungen (14) der zitierten Arbeit. Man muß nur statt x_1, x_2, x_3 die Buchstaben x bzw. y bzw. z setzen und statt m_0 eine dort gewählte Funktion dieser Koordinaten schreiben. Ich will nun zeigen, daß die Wahl dieser Funktion keine zufällige oder willkürliche ist; sie folgt vielmehr mit Notwendigkeit aus den Gleichungen (7). In der Tat: multiplizieren wir die beiden Seiten



der zweiten Gleichung (7) mit $\frac{d x_i}{d t}$ und summieren für Werte 1, 2, 3 von i, so erhalten wir

$$\sum_{i=1}^{3} \frac{d x_i}{d t} \frac{d}{d t}\left(\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{d x_i}{d t}\right) = -\frac{e^2 Z}{r^3} \sqrt{1-\beta^2} \sum_{i=1}^{3} x_i \frac{d x_i}{d t}. \tag{8}$$

Ferner

$$\sum_{i=1}^{3} \frac{d x_i}{d t} \frac{d}{d t}\left(\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{d x_i}{d t}\right) = \frac{d}{d t}\left(\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}\right) \cdot \sum_{i=1}^{3} \left(\frac{d x_i}{d t}\right)^2$$
$$+ \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \sum_{i=1}^{3} \frac{d x_i}{d t} \frac{d^2 x_i}{d t^2}.$$

Das zweite Glied ist gleich

$$\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{d}{d t}\left(\frac{1}{2} \beta^2\right) = m_0 c^2 (1-\beta^2) \frac{d}{d t} \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$$
$$= (1-\beta^2)\left[\frac{d}{d t}\left(\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}\right) - \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{d}{d t} (m_0 c^2)\right].$$

Zusammen mit dem ersten Glied $\beta^2 \frac{d}{d t}\left(\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)$ liefert dies

$$\sum_{i=1}^{3} \frac{d x_i}{d t} \frac{d}{d t}\left(\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{d x_i}{d t}\right) = \frac{d}{d t}\left(\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}\right) - \sqrt{1-\beta^2} \frac{d}{d t} (m_0 c^2).$$

Auf der rechten Seite der Gleichung (8) finden wir auf Grund der Formel

$$r \frac{d r}{d t} = \sum_{i=1}^{3} x_i \frac{d x_i}{d t}$$

$$-\frac{e^2 Z}{r^3} \sqrt{1-\beta^2} \sum_{i=1}^{3} x_i \frac{d x_i}{d t} = \sqrt{1-\beta^2} \frac{d}{d t} \frac{e^2 Z}{r}.$$

Darum haben wir

$$\frac{d}{d t}\left(\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}\right) = \sqrt{1-\beta^2} \frac{d}{d t}\left(m_0 c^2 + \frac{e^2 Z}{r}\right).$$

Auf Grund der ersten Gleichung (7) ist indessen $\frac{d}{d t}\left(\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)$ immer gleich Null; dies liefert

$$\frac{d}{d t}\left(m_0 + \frac{e^2 Z}{c^2 r}\right) = 0,$$

woraus

$$m_0 + \frac{e^2 Z}{c^2 r} = \text{const.} \tag{9}$$

Das fällt mit dem in der zitierten Arbeit (bei einer etwas modifizierten Bezeichnungsweise) gemachten Ansatz für die Ruhmasse des Elektrons identisch zusammen. (Die Funktion m_0 wurde dort mit dem Buchstaben μ_0 bezeichnet, m_0 bedeutete aber die Konstante auf der rechten Seite unserer Formel (9), so daß man dort schrieb $\mu_0 + \frac{e^2 Z}{c^2 r} = m_0$.) Der Ansatz (9) ist also eine notwendige Folgerung der Gleichungen (7); die letzteren sind aber der besonderen Wahl des Koordinatensystems entsprechend spezialisierte Gleichungen (6), welche ihrerseits durch eine von jedem speziellen Koordinatensystem ganz unabhängige Tensorgleichung (3) ersetzt werden können. Man sieht also (entgegen der Ansicht des Herrn Kudar), daß auch die von den Raumkoordinaten x, y, z abhängende Ruhmasse des Elektrons der Kovarianzforderung der Relativitätstheorie in keiner Weise widerspricht.

Über die Berechnung elektrostatischer Potentiale von Kreis- und Kugelkonduktoren, insbesondere von unendlichen Kreis- und Kugelgittern.

Von **Hermann Walter** in Danzig.

I. Mitteilung.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Oktober 1926.)

Die vorliegende Arbeit behandelt die Berechnung ebener bzw. räumlicher Potentiale leitender Kreise bzw. Kugeln. Es kommt dabei auf das Verhalten der Potentiale in der Nähe der Kreisränder bzw. Kugeloberflächen an, und es soll auch die Dichte der induzierten Belegung bestimmt werden. Insbesondere werden Methoden zur Berechnung der Potentiale unendlich ausgedehnter Kreis- bzw. Kugelgitter angegeben werden. Den Ausgangspunkt bildete eine Marburger Dissertation (E. Hermann, Über die Zurückführung elektrostatischer Potentiale von Kreis- und Kugelkonduktoren auf Punktpotentiale. Marburg 1924), nach welcher man durch ein Spiegelungsverfahren das Potential geladener Kreis- oder Kugelkonduktoren ersetzen kann durch das Potential von Punkten und kleineren mit elektrischer Ladung belegten Kreisen oder Kugeln. In meiner Arbeit wird im Anschluß an das Spiegelungsverfahren eine Methode zur Berechnung der Potentiale ausgearbeitet, mit anderen mathematischen Methoden (alternierendes Verfahren, Auflösung linearer Gleichungssysteme) in Zusammenhang gebracht und auf unendliche Kreis- und Kugelgitter angewandt. Die Arbeit zerfällt naturgemäß in zwei Teile: 1. Die Berechnung ebener Potentiale geladener Kreiskonduktoren. 2. Die Berechnung räumlicher Potentiale geladener Kugelkonduktoren.

I. Teil.

Ebene elektrostatische Potentiale von Kreiskonduktoren.

Zur Berechnung solcher Potentiale werde ich mich funktionentheoretischer Methoden bedienen und das Potential als den Realteil einer analytischen Funktion einer komplexen Veränderlichen suchen.

§ 1 enthält einen funktionentheoretischen Beweis des Spiegelungsverfahrens, an den sich die Methode zur Berechnung des Potentials zwanglos anschließt. Im § 2 wird diese Methode für ein beliebig vorgegebenes endliches Kreissystem skizziert und in andere Zusammenhänge eingeordnet. Im § 3 wird sie auf einige Fälle unendlich ausgedehnter Kreisgitter angewandt.

§ 1. Das Spiegelungsverfahren. Gegeben ist in der komplexen Z-Ebene ein System von m leitenden Kreisen K_i mit den Mittelpunkten z_i, den Radien R_i und den gegenseitigen Mittelpunktsabständen R_{ij}. Sie sollen sich weder schneiden noch berühren $\left(\frac{R_i + R_j}{R_{ij}} < 1\right)$ und sind mit den Ladungen e_i auf die Potentiale C_i geladen.

Wir setzen voraus, daß es eine analytische Funktion $V_{(z)}$ einer komplexen Veränderlichen

$$V_{(z)} = R_{(x,\,y)} + i \,.\, J_{(x,\,y)}$$

gibt, deren Realteil R das gesuchte Potential ist. $V_{(z)}$ selbst bezeichnen wir im folgenden als Potential. Man kann einige Eigenschaften, die es haben muß, sofort nennen:

1. $V_{(z)}$ ist im Außengebiet der Kreise regulär.

2. Der Realteil nimmt auf den Kreisrändern die konstanten Werte C_i an.

3. Beim positiven Umlauf eines Kreises K_i vermehrt sich der Imaginärteil um $-2\pi e_i$. Diese Eigenschaft drückt aus, daß der Kreis K_i mit der Ladung e_i geladen ist.

4. Im unendlich fernen Punkt verhält sich $V_{(Z)}$ wie das Potential der in den Kreismittelpunkten konzentrierten Ladungen der einzelnen Kreise, also wie die Funktion:

$$\sum_1^m {}_i\, e_i \ln \frac{1}{z - z_i}$$

oder wie die Funktion:

$$-\left(\sum_1^m {}_i\, e_i\right) \ln \frac{1}{\zeta} \qquad \text{im 0-Punkt.}$$

Wir sagen $V_{(z)}$ habe im Unendlichen eine logarithmische Singularität mit dem Residium:

$$-\sum_1^m {}_i\, e_i.$$

(Als Residuum einer logarithmischen Singularität: $k \ln \frac{1}{z - z_0}$ definieren wir nach **Cauchy** den Faktor k.)

Mit Hilfe des **Schwarz**schen Spiegelungsprinzips kann man aus diesen Eigenschaften eine Reihe von Folgerungen ziehen und aus ihnen in sehr naheliegender Weise eine Methode zur Konstruktion der Funktion herleiten.

Das Spiegelungsprinzip lautet: Wenn eine analytische Funktion $\zeta = V_{(z)}$, deren Regularitätsgebiet G von dem Stück B eines Kreisbogens (bzw. einer Geraden) begrenzt wird, bei Annäherung an diesen Rand von innen her eine stetige Wertefolge annimmt, deren Bildpunkte in der ζ-Ebene auf dem Stück L eines Kreises (bzw. einer Geraden) liegen, so läßt sich die Funktion über dieses Randstück hinaus fortsetzen. Die fortgesetzte Funktion nimmt an den Punkten, die in der z-Ebene zu B spiegelbildlich liegen, Werte an, die in der ζ-Ebene zu L spiegelbildlich liegen, wenn man von B aus auf spiegelbildlichen Wegen fortsetzt [1]).

Die Funktion $\zeta = V_{(z)}$ ist nun im Außengebiet der Kreise regulär und nimmt auf ihren Rändern Werte mit konstantem Realteil an, deren Bildpunkte in der ζ-Ebene ($\zeta = \xi + i\eta$) auf parallel zur imaginären Achse verlaufenden Geradenstücken ($\xi = C_i$) liegen. Man kann also $V_{(z)}$ ins Innere eines Kreises K_i fortsetzen und muß dazu die Funktionswerte von $V_{(z)}$ im Außengebiet des Kreises an der Geraden $\xi = C_i$ spiegeln. Hierbei bleibt der Imaginärteil unverändert.

Da $V_{(z)}$ im unendlich fernen Punkt eine logarithmische Singularität mit dem Residuum $-\sum_1^m e_i$ hat, so hat die Fortsetzung im Spiegelpunkt des unendlich ferner Punktes (im Punkte z_i) eine logarithmische Singularität mit dem Residuum $+\sum_1^m e_i$. Da der Realteil von $V_{(z)}$ auf den Rändern der übrigen Kreise K_j die konstanten Werte C_j annimmt, so hat die Fortsetzung auf den Rändern ihrer Spiegelbilder die konstanten Realteile $2\,C_i - C_j$, die man erhält, indem man C_j an der Geraden $\xi = C_i$ spiegelt. Umläuft man K_j im positiven Sinne, so ändert sich der Imaginärteil um $-2\pi e_j$. Umläuft man sein Spiegelbild (in bezug auf K_i) im entsprechenden, also negativen Sinne, so ändert sich der Imaginärteil der Forsetzung um denselben Betrag, also bei positiver Umlaufsrichtung um $+2\pi e_j$.

---

[1]) Vgl. etwa A. **Hurwitz** und R. **Courant**, Funktionentheorie, S. 350. 1925.



Man kann das Resultat so deuten: Das Potential des geladenen Kreiskonduktors K_i läßt sich ersetzen durch das Potential der Punktladung $+\sum_1^m {}^i e_i$ in seinem Mittelpunkt und einer Reihe von $(m-1)$ kleineren Kreiskonduktoren, welche durch Spiegelung der übrigen Kreise an K_i entstanden sind und die entgegengesetzt gleichen Ladungen tragen. Wir nennen diese Ladungen „gespiegelt". Die Gesamtladung dieses Ersatzsystems ist natürlich e_i.

Dieser Prozeß der Einführung von Ersatzsystemen läßt sich in jedem Kreise ad infinitum fortführen. Man macht das am besten so, daß man sich die erste Fortsetzung in allen Kreisen außer K_i durchgeführt denkt und die so bestimmte Funktion nach derselben Methode wie anfangs nach K_i hinein fortsetzt. Man kommt dann außer zur Punktladung $+\sum_1^m {}^i e_i$ im Mittelpunkt noch zu den Punktladungen $-\sum_1^m {}^i e_i$ in den Spiegelbildern der Mittelpunkte der übrigen Kreise und zu einem neuen System von $(m-1)^2$ kleineren Kreisen mit „gespiegelten" Ladungen. Dasselbe gilt für die übrigen Kreise, und nach derselben Methode kann man weiter fortfahren und kommt dabei zu immer weiteren Singularitäten bzw. Punktladungen und zu immer kleineren Kreisen, in welche sich $V_{(z)}$ immer weiter fortsetzen läßt.

Es liegt nahe, die Funktion V durch das Potential des erhaltenen Punktsystems auszudrücken, indem man etwa nach einem gewissen Grade der Reduktion die noch übrigbleibenden Kreise durch Punkte ersetzt. Durch die folgende Überlegung bilden wir uns einen systematischen Überblick über dieses Punktsystem.

Zwei entgegengesetzt gleiche Punktladungen, welche im Endlichen liegen, nennen wir einen „Dipol". Das Potential eines solchen Dipols verschwindet im Unendlichen. Wir erweitern den Begriff des Dipols, indem wir zulassen, daß eine seiner Punktladungen im Unendlichen liegen darf. Dann kann man auch eine im Endlichen liegende Punktladung als Dipol auffassen, dessen entgegengesetzte Ladung im Unendlichen liegt. Denn das Potential einer Punktladung im Endlichen hat im Unendlichen eine logarithmische Singularität von entgengesetztem Vorzeichen.

Wir denken uns nun die Ladungen der Kreise in ihren Mittelpunkten konzentriert. Dann haben wir ein System von m Dipolen. Die eine Ladung eines solchen Dipols liegt im Mittelpunkt des entsprechenden

Kreises, die andere im Unendlichen. Wir spiegeln dieses System an jedem der Kreise K_i, indem wir jedesmal den zum Spiegelkreise gehörigen Dipol auslassen. Bei der Spiegelung wechseln die Punktladungen ihr Vorzeichen. Das so entstandene zweite System wird dem ersten überlagert. Dann kommen im Kreise K_i zur Punktladung e_i noch $(m-1)$ Dipole hinzu, so daß im Mittelpunkt des Kreises die Gesamtladung $+\sum_1^m i\, e_i$ ist und in den Spiegelbildern der Mittelpunkte der übrigen Kreise K_j die Ladungen $-e_j$ liegen. Das zweite System spiegeln wir ebenso an jedem Kreise und bekommen ein drittes, das wir dem ersten und dem zweiten überlagern usw. Schematisch könnte man das entstandene System in einem der Kreise, wie Fig. 1 zeigt, darstellen.

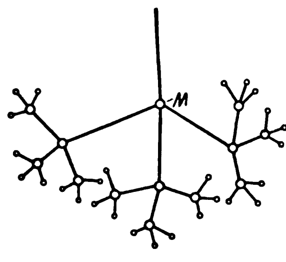


Fig. 1.

Die Strecken bedeuten Dipole, an deren Enden die Ladungen liegen. Vom Mittelpunkt des Kreises M weist ein Dipol ins Unendliche, die übrigen nach den Spiegelpunkten der Mittelpunkte der anderen Kreise. In den Verzweigungspunkten ist die Summe aller Ladungen konzentriert und zwar mit abwechselnd positivem und negativem Vorzeichen. An den äußersten Endpunkten liegen die Einzelladungen der entsprechenden Kreise mit einem Vorzeichen, das von der Zahl der Spiegelungen abhängt.

Dieses System stimmt mit dem früheren überein, das wir erhielten indem wir nach einer Reihe von (3) Spiegelungen die Ladungen der noch übrigbleibenden kleinen Kreise durch Punkte ersetzten.

§ 2. Das Potential eines endlichen Kreissystems. Die Berechnung des Potentials eines endlichen Kreissystems geschieht in der Weise, daß man die Potentiale der eben beschriebenen Systeme von Dipolen übereinanderlagert.

Zuerst geben wir uns darüber Rechenschaft, welche Form das Resultat haben wird.

$V_{(z)}$ ist regulär in einem Kreisring um z_i, der den Rand von K_i enthält, und daher in folgende Reihe entwickelbar:

$$V_{(z)} = e_i \ln \frac{1}{z-z_i} + \sum_1^\infty {}^n A_{-n,i} \frac{R_i^n}{(z-z_i)^n} + \sum_0^\infty {}^n A_{n,i} \frac{(z-z_i)^n}{R_i^n}. \quad (1)$$

Der Faktor e_i des ersten Gliedes bestimmt die Ladung des Kreises.

Die erste Reihe ist regulär im ganzen Außengebiet von K_i, verschwindet im Unendlichen und stellt den „Hauptteil" oder den Anteil des Kreises K_i an der Potentialfunktion dar.

Die zweite Reihe ist regulär im Innern von K_i und rührt von den Hauptteilen der anderen Kreise her.

Statt durch eine Reihenentwicklung, kann man V auch durch die Summe der Hauptteile darstellen:

$$V_{(z)} = \sum_1^m{}_i \left\{ e_i \ln \frac{1}{z - z_i} + \sum_1^\infty{}_n A_{-n,\,i} \frac{R_i^n}{(z - z_i)^n} \right\}. \tag{1a}$$

Zwischen den Koeffizienten der Entwicklung (1) besteht die Beziehung:

$$A_{-n,\,i} = -\bar{A}_{n,\,i} \qquad (n \geqq 1)$$

($\bar{A}_{n,\,i}$ ist die zu $A_{n,\,i}$ konjugiert — komplexe Größe).

Diese Beziehung folgt aus der Konstanz des Realteils auf dem Rande von K_i, dann müssen nämlich die Glieder von entgegengesetzt gleicher Ordnung zusammen den Realteil 0 haben ($n \geqq 1$).

$V_{(z)}$ wird also folgende Form haben:

1. Als Entwicklung um einen Kreismittelpunkt z_i:

$$V_{(z)} = e_i \ln \frac{1}{z - z_i} - \sum_1^\infty{}_n \bar{A}_{n,\,i} \frac{R_i^n}{(z - z_i)^n} + \sum_0^\infty{}_n A_{n,\,i} \frac{(z - z_i)^n}{R_i^n}. \tag{2}$$

2. Als Darstellung durch die Hauptteile:

$$V_{(z)} = \sum_1^m{}_i \left\{ e_i \ln \frac{1}{z - z_i} - \sum_1^\infty{}_n \bar{A}_{n,\,i} \frac{R_i^n}{(z - z_i)^n} \right\}. \tag{2a}$$

Formal läuft die Aufgabe darauf hinaus, die Koeffizienten $A_{n,\,i}$ zu bestimmen.

Die Potentiale der einzelnen Systeme von Dipolen bestimmen wir folgendermaßen:

Das Potential des ersten Systems, nämlich der in den Mittelpunkten konzentrierten Ladungen der Kreise, ist:

$$V_{1\,(z)} = \sum_1^m{}_i e_i \ln \frac{1}{z - z_i}. \tag{3}$$

Es hat um den Mittelpunkt z_i die Entwicklung:

$$V_{1\,(z)} = e_i \ln \frac{1}{z - z_i} + \sum_0^\infty{}_n a_{n,\,i} \frac{(z - z_i)^n}{R_i^n}, \tag{3a}$$

deren Koeffizienten leicht zu bestimmen sind.

Jetzt bilden wir die „erste Zusatzfunktion“:

$$Z_{1,i} = -\sum_{1}^{\infty}{}^{n}\, \bar{a}_{n,i} \frac{R_i^n}{(z-z_i)^n}. \tag{4}$$

$Z_{1,i}$ ist das Potential derjenigen Dipole des ersten gespiegelten Systems, die in K_i liegen. Zum Beweise bilden wir die Summe: $V_1 + Z_{1,i}$ und sehen sofort, daß diese Summe auf dem Kreisrande einen konstanten Realteil hat. Denn der Realteil der Glieder:

$$a_{n,i} \frac{(z-z_i)^n}{R_i^n} - \bar{a}_{n,i} \frac{R_i^n}{(z-z_i)^n}, \qquad n \geqq 1,$$

verschwindet auf dem Kreisrande. Sie läßt sich also ins Innere des Kreises fortsetzen, und man findet dort nach dem Spiegelungsprinzip eine Punktladung $+\sum_{1}^{m}{}^{i}\, e_i$ im Mittelpunkt und die Punktladungen $-e_j$ in den Spiegelbildern der Mittelpunkte der übrigen Kreise K_j. Die Summe der analog gebildeten Funktionen:

$$\sum_{1}^{m}{}^{i}\, Z_{1,i(z)}$$

ist also das Potential des ersten gespiegelten Systems, und die Summe:

$$V_{2(z)} = V_{1(z)} + \sum_{1}^{m}{}^{i}\, Z_{1,i(z)}$$

betrachten wir als zweite Annäherung für das gesuchte Potential.

Jetzt entwickeln wir $\sum_{1}^{m}{}'^{j}\, Z_{1,j}$ um den Punkt z_i. Das Komma bedeutet, daß bei der Summierung das Glied $Z_{1,i}$ ausgelassen ist. Wir erhalten eine Reihe:

$$\sum_{1}^{m}{}'^{j}\, Z_{1,j(z)} = \sum_{0}^{\infty}{}^{n}\, a_{n,i}^{(1)} \frac{(z-z_i)^n}{R_i^n}$$

und bilden die zweite Zusatzfunktion:

$$Z_{2,i(z)} = -\sum_{1}^{\infty}{}^{n}\, \bar{a}_{n,i}^{(1)} \frac{R_i^n}{(z-z_i)^n}. \tag{5}$$

Die Summe der zweiten Zusatzfunktionen ist das Potential des zweiten Systems gespiegelter Dipole, und

$$V_{3(z)} = V_{2(z)} + \sum_{1}^{m}{}^{i}\, Z_{2,i(z)}$$

ist die dritte Annäherung für das gesuchte Potential. So fährt man weiter fort. Im Falle der Konvergenz erhält man für V folgende Reihe:

$$
\begin{aligned}
V_{(z)} &= V_{1(z)} + \sum_1^\infty {}_n \sum_1^m {}_i Z_{n,i(z)} \\
&= \sum_1^m {}_i \left\{ e_i \ln \frac{1}{z - z_i} - \sum_1^\infty {}_n \overline{A}_{n,i} \frac{R_i^n}{(z - z_i)^n} \right\},
\end{aligned} \tag{6}
$$

und um den Punkt z_i die Entwicklung:

$$
V_{(z)} = e_i \ln \frac{1}{z - z_i} - \sum_1^\infty {}_n \overline{A}_{n,i} \frac{R_i^n}{(z - z_i)^n} + \sum_0^\infty {}_n A_{n,i} \frac{(z - z_i)^n}{R_i^n} \cdot \tag{6a}
$$

Hier sind die Koeffizienten $A_{n,i}$ und $\overline{A}_{n,i}$ durch die Reihen:

$$
A_{n,i} = \sum_0^\infty {}_\nu a_{n,i}^{(\nu)} \text{ und } \overline{A}_{n,i} = \sum_0^\infty {}_\nu a_{n,\nu}^{(\nu)}
$$

bestimmt. Das Resultat entspricht vollkommen unseren Erwartungen.

Die Rechnung besteht in der analytischen Fortsetzung von Potenzreihen, d. h. in ihrer Entwicklung um einen neuen Mittelpunkt. Das geschieht gliedweise und es kommen Glieder von der Form: $\ln \dfrac{1}{z - z_j}$ und $\dfrac{1}{(z - z_j)^\nu}$ in Betracht. Die Entwicklungen dieser Glieder um den neuen Mittelpunkt z_i lauten:

$$
\ln \frac{1}{z - z_j} = \ln \frac{1}{z_i - z_j} + \sum_1^\infty {}_n \frac{1}{n} \frac{(z - z_i)^n}{(z_j - z_i)^n} \cdot \tag{7}
$$

$$
\frac{1}{(z - z_j)^\nu} = \sum_0^\infty {}_n (-1)^n \binom{n + \nu - 1}{n} \frac{(z - z_i)^n}{(z_i - z_j)^{n+\nu}} \cdot \tag{8}
$$

Um die Konvergenzfrage zu entscheiden, wollen wir die eben durchgeführte Rechnung auf das alternierende Verfahren zurückführen, dessen Konvergenz bewiesen ist.

Wir beschränken uns auf die Realteile der benutzten Funktionen und können unsere Methode dann folgendermaßen beschreiben: Zuerst bildeten wir das Potential der in den Kreismittelpunkten konzentrierten Ladungen, welches auf dem Rande jedes Kreises gewisse nicht konstante Randwerte f_i lieferte. Dann lösten wir durch Bildung der ersten (im Unendlichen verschwindenden) Zusatzfunktionen für jeden Kreis einzeln die erste Randwertaufgabe des Außengebietes mit den Randwerten

$-f_i + k_i$. Die Summe der ersten Zusatzfunktionen ergab auf jedem Kreisrande wieder von einer Konstanten verschiedene Randwerte, mit welchen wir in derselben Weise die erste Randwertaufgabe fürs Außengebiet lösten usw. Das ist aber das alternierende Verfahren [Methode von Murphy][1]).

Die Dichte der induzierten Ladung auf jedem Kreisrande erhält man, indem man den Realteil der Reihenentwicklung (6a) nach der inneren Normalen ableitet und durch 2π dividiert.

Man kann durch eine einfache Überlegung unsere Methode auf die Lösung eines Systems von unendlich vielen linearen Gleichungen mit unendlich vielen Unbekannten zurückführen und interessante Betrachtungen über dessen Lösbarkeit anstellen.

Wir gehen von den Darstellungen (6) und (6a) für $F_{(z)}$ aus und beachten, daß die zweite Reihe in (6a) von den Hauptteilen der übrigen Kreise herrührt. Es muß demnach, wenn man diese Hauptteile um z_i in Potenzreihen entwickelt, die Reihe (6a) herauskommen. Durch Koeffizientenvergleichung beider Entwicklungen bekommt man ein System von unendlich vielen Gleichungen, indem man in $A_{n,i}$ i für jedes n von 1 bis m und n von 1 bis ∞ laufen läßt. Zur Aufstellung des Gleichungssystems benutzen wir die Formeln (7) und (8) und finden:

$$A_{n,i} + (-1)^n \sum_{1}^{m}{}'_j \sum_{1}^{\infty}{}_{\nu} \binom{n+\nu-1}{n} \frac{R_i^n R_j^\nu}{(z_i - z_j)^{n+\nu}} \cdot \bar{A}_{\nu,j}$$

$$= \sum_{1}^{m}{}'_j \frac{c_j}{n} \frac{R_i^n}{(z_j - z_i)^n} = a_{n,i}, \tag{9}$$

$$i = 1, 2 \ldots m; \quad n = 1, 2 \ldots \infty.$$

Das Komma an den Summenzeichen bedeutet, daß bei der Summation der Index i ausgelassen ist.

Die Auflösbarkeit dieses Systems soll untersucht werden. Charakteristisch für diese Gleichungen ist, daß die Koeffizienten komplex sind und die Unbekannten $A_{n,i}$, $A_{\nu,j}$ teils selbst, teils ihre konjugiert-komplexen Werte vorkommen. Im folgenden zeige ich an einem Beispiel von drei Gleichungen mit drei Unbekannten, wie ein solches System gelöst wird. Gegeben sind die Gleichungen:

$$\begin{aligned} z_1 + a_{12}\bar{z}_2 + a_{13}\bar{z}_3 &= c_1, \\ a_{21}\bar{z}_1 + z_2 + a_{23}\bar{z}_3 &= c_2, \\ a_{31}\bar{z}_1 + a_{32}\bar{z}_2 + z_3 &= c_3. \end{aligned} \tag{10}$$

[1]) A. Korn, Potentialtheorie 2. 230, 1901.

Dieses System entspricht genau dem bei uns vorkommenden Unendlichen. Man bildet die konjugiert-komplexen Gleichungen:

$$\begin{aligned}\bar{z}_1 + \bar{a}_{12}\cdot z_2 + \bar{a}_{13}\cdot z_3 &= \bar{c}_1,\\ \bar{a}_{21} z_1 + \qquad \bar{z}_2 + \bar{a}_{23}\ z_3 &= \bar{c}_2,\\ \bar{a}_{31} z_1 + \bar{a}_{32}\ z_2 + \qquad \bar{z}_3 &= \bar{c}_3,\end{aligned} \tag{10a}$$

und hat jetzt sechs Gleichungen mit den sechs Unbekannten: $z_1, z_2, z_3, \bar{z}_1, \bar{z}_2, \bar{z}_3$. Die Determinante des Systems ist:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & a_{12} & a_{13} \\ 0 & 1 & 0 & a_{21} & 0 & a_{23} \\ 0 & 0 & 1 & a_{31} & a_{32} & 0 \\ 0 & \bar{a}_{12} & \bar{a}_{13} & 1 & 0 & 0 \\ \bar{a}_{21} & 0 & \bar{a}_{23} & 0 & 1 & 0 \\ \bar{a}_{31} & \bar{a}_{32} & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}. \tag{11}$$

Ganz entsprechendes gilt für unser unendliches System. Wir müssen also auch hier das konjugiert-komplexe bilden:

$$\bar{A}_{n,i} + (-1)^n \sum_1^m{}'^{j} \sum_1^\infty{}^{\nu} \binom{n+\nu-1}{n} \frac{R_i^n R_j^\nu}{(\bar{z}_i - \bar{z}_j)^{n+\nu}} \cdot A_{\nu,j} = \bar{a}_{n,i}, \tag{9a}$$

$$i = 1, 2 \ldots m; \quad n = 1, 2, 3 \ldots \infty.$$

Damit das so entstandene kombinierte System (9, 9a) auflösbar sei, müssen erstens die Absolutwerte der Größen auf den rechten Seiten eine konvergente Quadratsumme haben. Das trifft augenscheinlich zu. Zweitens muß die Determinante des Systems existieren und von 0 verschieden sein. Sie existiert, wenn in der Darstellung:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 + c_{11} & c_{12} & c_{13} \cdots \\ c_{21} & 1 + c_{22} & c_{23} \cdots \\ c_{31} & c_{32} & 1 + c_{33} \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}, \tag{12}$$

die Doppelsumme $\sum_1^\infty{}^{i} \sum_1^\infty{}^{k} |c_{ik}|$ konvergiert[1]). Aus (11) ist ersichtlich, daß es genügt, die Konvergenz von $\sum\sum |c_{ik}|$ für das System (9) zu beweisen. Wir ersetzen hier die Koeffizienten durch ihre Absolutwerte, also $(z_i - z_j)$ durch R_{ij}, den gegenseitigen Abstand zweier Mittelpunkte. Zuerst ziehen wir diejenigen Koeffizienten zusammen, in welchen n mit ν und i mit j zugleich vertauscht sind:

$$\left[\binom{n+\nu-1}{n} + \binom{n+\nu-1}{\nu}\right] \frac{R_i^n R_j^\nu}{R_{ij}^{n+\nu}} = \binom{n+\nu}{n} \frac{R_i^n R_j^\nu}{R_{ij}^{n+\nu}}.$$

1) G. Kowalewski, Einführung in die Determinantentheorie.

dann die, in welchen $n + \nu = k$ ist:

$$\sum_{1}^{k-1} {k \choose n} \frac{R_i^n R_j^{k-n}}{R_{ij}^k} = \left(\frac{R_i + R_j}{R_{ij}}\right)^k - \left(\frac{R_i}{R_{ij}}\right)^k - \left(\frac{R_j}{R_{ij}}\right)^k < \left(\frac{R_i + R_j}{R_{ij}}\right)^k.$$

Lassen wir k unendlich wachsen, so erhalten wir für diese Koeffizientensumme als Majorante die konvergente geometrische Reihe:

$$M = \sum_{2}^{\infty} \left(\frac{R_i + R_j}{R_{ij}}\right)^k, \qquad \text{da} \qquad \frac{R_i + R_j}{R_{ij}} < 1.$$

Machen wir dasselbe für alle $\frac{m(m-1)}{2}$ Kombinationen ij, so bekommen wir eine obere Schranke für die Doppelsumme $\sum\sum |c_{ik}|$. Also existiert die Determinante.

Der Zusammhang mit unserem Spiegelverfahren besteht darin, daß dieses nichts anderes ist, als die Lösung des Gleichungssystems mit Hilfe der Neumannschen Reihe[1]). Das sieht man, wenn man es ausführt, unmittelbar ein, doch soll hier nicht näher darauf eingegangen werden; auch ein direkter Beweis, daß die Determinante nicht verschwindet und die Neumannsche Reihe konvergiert, wäre noch zu liefern.

§ 3. Potentiale von Kreisgittern. Die Berechnung der Potentiale unendlich ausgedehnter Kreisgitter geschieht im Prinzip ebenso, wie bei einer endlichen Zahl von Kreisen. Bei der Rechnung besteht der Unterschied darin, daß man bei jeder Annäherung eine unendliche Zahl von Zusatzfunktionen hinzufügen muß. Ich werde mich auf zwei Fälle

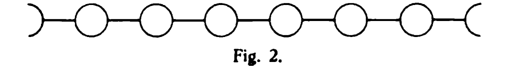


Fig. 2.

beschränken, auf die einfachsten Fälle eines einfachperiodischen und eines doppeltperiodischen Kreisgitters. Andere komplizierte Fälle erledigen sich in derselben Weise.

A. Auf einer Geraden, der reellen Achse der z-Ebene, liegen in gleichen Abständen a voneinander die Mittelpunkte von Kreisen mit dem Radius 1 ($a > 2$). Einer der Mittelpunkte befindet sich im 0-Punkt. Alle Kreise sind mit der gleichen Ladung + 1 geladen. Das ebene elektrostatische Potential des Gitters ist zu berechnen.

Zur ersten Annäherung denken wir uns die Ladungen der Kreise in ihren Mittelpunkten konzentriert und berechnen das Potential dieses

[1]) R. Courant und D. Hilbert, Methoden der math. Physik 1, 8, 1924.

Punktgitters. Durch Summierung der Einzelpotentiale läßt es sich nicht bilden, da die Summe:

$$\sum_{-\infty}^{+\infty} {}_n \ln \frac{1}{z - na}$$

divergiert. Wir machen sie daher durch konvergenzerzeugende Zusatzglieder konvergent und definieren als Potential des Punktgitters und als erste Annäherung für unser gesuchtes Potential die Funktion:

$$V_{1(z)} = \ln \frac{1}{z} + \sum_{1}^{\infty} {}_n \left(\ln \frac{1}{1 - \frac{z}{na}} + \ln \frac{1}{1 + \frac{z}{na}} \right)$$

$$= - \ln z \cdot \prod_{1}^{\infty} {}_n \left(1 - \frac{z^2}{n^2 a^2} \right) = - \ln \frac{a}{\pi} \sin \frac{\pi z}{a} . \tag{1}$$

Diese Funktion hat die Periode a (bis auf eine imaginäre Konstante, die keine Rolle spielt). In großer Entfernung von der reellen Achse muß sie mit der gesuchten übereinstimmen. Die Abweichungen werden sich erst in der Nähe der reellen Achse geltend machen. Wir entwickeln V_1 um den 0-Punkt in eine Reihe (um jeden anderen Kreismittelpunkt lautet die Entwicklung ebenso):

$$\left.\begin{aligned} V_{1(z)} &= - \ln z + \frac{1}{2} a_2 z^2 + \frac{1}{4} a_4 z^4 + \frac{1}{6} a_6 z^6 + \cdots \frac{1}{2n} a_{2n} z^{2n} + \cdots , \\ a_{2n} &= \frac{s_{2n}}{a^{2n}} ; \quad s_{2n} = 1 + \frac{1}{2^{2n}} + \frac{1}{3^{2n}} + \cdots = \frac{2^{2n-1} \cdot \pi^{2n} \cdot B_{2n}}{2n!} < 2 \end{aligned}\right\} \tag{1a}$$

(B_{2n} ist die $2n$-te Bernoullische Zahl).

Die ersten Zusatzfunktionen bilden wir genau so, wie in § 2, (4). Ihre Zahl ist unendlich und ihre Summe lautet:

$$Z_{1(z)} = - \left\{ \frac{a_2}{2} \sum_{-\infty}^{+\infty} {}_n \frac{1}{(z - na)^2} + \frac{a_4}{4} \sum_{-\infty}^{+\infty} {}_n \frac{1}{(z - na)^4} + \cdots \right\}$$

$$= - \left\{ \frac{a_2}{2!} \frac{d^2 V_1}{dz^2} + \frac{a_4}{4!} \frac{d^4 V_1}{dz^4} + \cdots \right\} \tag{2}$$

Geometrisch bedeutet $Z_{1(z)}$ das Potential der Dipole „erster Ordnung", die durch Spiegelung der Mittelpunktsladungen aller Kreise an jedem einzelnen entstanden sind. Diese Dipole lassen sich immer zu doppelten Dipolen (— + + —) zusammenordnen, was analytisch dadurch zum Ausdruck kommt, daß die Potenzreihe nur gerade Potenzen von z enthält.

Jetzt muß man nach dem § 2 die Funktion Z_1 um jeden Kreismittelpunkt (hier genügt wegen der Periodizität $z = 0$) in eine Reihe entwickeln und in derselben Art die Summe der zweiten Zusatzfunktionen $Z_{2(z)}$ bilden. Da Z_1 sich aus den Ableitungen von V_1 zusammensetzt, muß man die Reihe (1a) differenzieren und mit den entsprechenden Koeffizienten multiplizieren. Man erhält so für Z_1 die Entwicklung:

$$Z_{1(z)} = -\left(\frac{1}{2} a_2 z^{-2} + \frac{1}{4} a_4 z^{-4} + \cdots\right) + a_0^{(1)} + \frac{1}{2} a_2^{(1)} z^2 + \frac{1}{4} a_4^{(1)} z^4 + \cdots \tag{2a}$$

Die neuen Koeffizienten $a_{2n}^{(1)}$ setzen sich aus den alten in folgender Weise zusammen:

$$-a_{2n}^{(1)} = \binom{2n+1}{2} a_2 a_{2n+2} + \binom{2n+3}{4} a_4 a_{2n+4} + \cdots \tag{3}$$

Die Summe der zweiten Zusatzfunktionen Z_2 ist

$$Z_{2(z)} = -\left\{\frac{a_2^{(1)}}{2!} \frac{d^2 V_1}{dz^2} + \frac{a_4^{(1)}}{4!} \frac{d^4 V_1}{dz^4} + \cdots\right\} \tag{4}$$

und hat die Entwicklung

$$Z_{2(z)} = -\left(\frac{1}{2} a_2^{(1)} z^{-2} + \frac{1}{4} a_4^{(1)} z^{-4} + \cdots\right) + a_0^{(2)} + \frac{1}{2} a_2^{(2)} z^2 + \frac{1}{4} a_4^{(2)} z^4 + \cdots, \tag{4a}$$

in welcher die Koeffizienten $a_{2n}^{(2)}$ aus $a_{2n}^{(1)}$ und a_{2n} nach demselben Schema gebildet werden:

$$-a_{2n}^{(2)} = \binom{2n+1}{2} a_2^{(1)} a_{2n+2} + \binom{2n+3}{4} a_4^{(1)} a_{2n+4} + \cdots \tag{3a}$$

So fährt man weiter fort und erhält im Falle der Konvergenz das Potential:

$$V_{(z)} = V_{1(z)} - \frac{A_2}{2!} \frac{d^2 V_1}{dz^2} - \frac{A_4}{4!} \frac{d^2 V_1}{dz^4} - \cdots \tag{5}$$

mit der Entwicklung:

$$V_{(z)} = -\ln z + A_0 + \frac{1}{2} A_2 (z^2 - z^{-2}) + \frac{1}{4} A_4 (z^4 - z^{-4}) + \cdots \tag{5a}$$

Die Koeffizienten A_{2n} sind hier durch die Summen $A_{2n} = \sum_{\nu}^{\infty} a_{2n}^{(\nu)}$ bestimmt. Die Koeffizienten $a_{2n}^{(\nu)}$ berechnet sich aus $a_{2n}^{(\nu-1)}$ nach dem Schema:

$$-a_{2n}^{(\nu)} = \binom{2n+1}{2} a_2^{(\nu-1)} a_{2n+2} + \binom{2n+3}{4} a_4^{(\nu-1)} a_{2n+4} + \cdots \tag{3b}$$

Auch diese Methode kann sehr einfach auf die Lösung eines unendlichen linearen Gleichungssystems zurückgeführt werden. Wir machen den Ansatz (5) mit den unbekannten Koeffizienten A_{2n} und verlangen, daß seine Entwicklung um den 0-Punkt die Reihe (5a) ergibt. Durch Koeffizientenvergleichung erhalten wir das Gleichungssystem:

$$\left.\begin{aligned}
\left[1+\binom{3}{2}a_4\right].A_2+\binom{5}{4}a_6.A_4+\binom{7}{6}a_8.A_6\dots &= a_2\\
\binom{5}{2}a_6.A_2+\left[1+\binom{7}{4}a_8\right].A_4+\binom{9}{6}a_{10}.A_6\dots &= a_4\\
\binom{7}{2}a_8.A_2+\binom{9}{4}a_{10}.A_4+\left[1+\binom{11}{6}a_{12}\right]A_6\dots &= a_6\\
\vdots\qquad\qquad &\\
\binom{2n+1}{2}a_{2n+2}.A_2+\binom{2n+3}{4}a_{2n+4}.A_4+\cdots &= a_{2n}
\end{aligned}\right\}\qquad(6)$$

Der Beweis, daß die Gleichungsdeterminante existiert, ist einfach zu führen. Dazu genügt [vgl. § 2, (12)] die Konvergenz der Doppelsumme $\sum\limits_1^\infty{}^i \sum\limits_1^\infty{}^k |c_{i,k}|$. Hier ist $c_{ik} = \binom{2i+2k-1}{2i} a_{2i+2k}$. Wir fassen die Glieder mit $i + k = n + 1 =$ konst. zusammen:

$$\left[\binom{2n+1}{2n}+\binom{2n+1}{2n-2}+\cdots\binom{2n+1}{4}+\binom{2n+1}{2}\right]a_{2n+2}$$

$$=(2^{2n}-1)\,a_{2n+2}<2^{2n}.\,a_{2n+2}<\frac{2^{2n+1}}{a^{2n+2}}.$$

Die erste Gleichung folgt aus dem Binomischen Satz, die letzte Ungleichung aus der Abschätzung für a_{2n} (1a). Da $a > 2$, so findet man für die Summe der Absolutwerte aller Koeffizienten als Majorante die konvergente geometrische Reihe: $M = \frac{1}{2}\sum\limits_1^\infty{}^n \left(\frac{2}{a}\right)^{2n+2}$.

Daß das Spiegelungsverfahren nichts anderes ist, als die Lösung des Gleichungssystems durch die Neumannsche Reihe, sieht man unmittelbar aus dem Bildungsgesetz (3, 3a, 3b) für die sukzessive zu berechnenden Koeffizienten. Man kann es mit Benutzung der Bezeichnung c_{ik} auch so schreiben:

$$-a_{2n}^{(\nu)} = c_{1,n}a_2^{(\nu-1)} + c_{2,n}a_4^{(\nu-1)} + c_{3,n}a_6^{(\nu-1)} + \cdots \qquad (7)$$

Durch Anwendung der Schwarzschen Ungleichung auf (7) erhält man Kriterien für die praktische Konvergenz des Verfahrens. Es ist:

$$(a_{2n}^{(\nu)})^2 < \left[\sum_1^\infty {}^i c_{i,n}^2\right]\left[\sum_1^\infty {}^n (a_{2n}^{(\nu-1)})^2\right] \tag{8}$$

und summiert über n:

$$\sum_1^\infty {}^n (a_{2n}^\nu)^2 < \left[\sum_1^\infty {}^i \sum_1^\infty {}^n c_{i,n}^2\right] \cdot \left[\sum_1^\infty {}^n (a_{2n}^{(\nu-1)})^2\right] < M^2 \cdot \left[\sum_1^\infty {}^n (a_{2n}^{(\nu-1)})^2\right]$$

$$< M^4 \cdot \left[\sum_1^\infty {}^n (a_{2n}^{(\nu-2)})^2\right] < M^{2\nu} \left[\sum_1^\infty {}^n (a_{2n})^2\right] = M^{2\nu} \cdot K^2. \tag{9}$$

Für $\sum_1^\infty {}^i c_{in}^2$ gilt die Abschätzung:

$$\sum_1^\infty {}^i c_{in}^2 < \left[\sum_1^\infty {}^i |c_{i,n}|\right]^2 < \left[\sum_{i+k \geqq n+1} {}^i \sum {}^k (c_{i,k})\right]^2 < \left[\frac{2^{2n-2}}{a^{2n-2}} M\right]^2. \tag{10}$$

Jetzt können wir für (8) mit Benutzung von (9) und (10) schreiben:

$$\left.\begin{aligned} (a_{2n}^\nu)^2 &< \left[\frac{2^{2n-2}}{a^{2n-2}} M\right]^2 \cdot M^{2\nu-2} \cdot K^2 = \left[K \cdot M^\nu \left(\frac{2}{a}\right)^{2n-2}\right]^2 \\ (a_{2n}^\nu) &< K \cdot M^\nu \left(\frac{2}{a}\right)^{2n-2}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Ist $M < 1$ und $a > 2$, so haben beide Reihen: $\sum_0^\infty {}^\nu a_{2n}^\nu$ und $\sum_0^\infty {}^n A_{2n}$ konvergente geometrische Reihen zu Majoranten. Für $a = 4$ ist $M = \frac{1}{24}$, die Konvergenz also sehr gut. Für $a = 3$ ist $M = \frac{8}{45}$. In Wirklichkeit wechseln die Koeffizienten $a_{2n}^{(\nu)}$ mit wachsendem ν ihr Vorzeichen, so daß die Konvergenz wesentlich rascher erfolgt. Für ganz dicht aneinander liegende Kreise ($a \leqq 3$) versagen diese Abschätzungen. Hierauf soll nicht näher eingegangen werden.

B. In der Z-Ebene ist mit den Perioden ω_1 und ω_3 ein Gitter gebildet, dessen Punkte durch:

$$w = m_1 \omega_1 + m_3 \omega_3; \qquad m_1, m_3 : 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

bestimmt sind. Um die Gitterpunkte sind Kreise mit dem Radius 1 geschlagen. Die Konstruktion des Gitters soll so sein, daß die Kreise sich weder schneiden noch berühren. Dazu ist hinreichend und notwendig, daß in dem durch ω_1 und ω_3 gebildeten Periodenparallelogramm Seiten

und Diagonalen länger als 2 sind. Analytisch ausgedrückt, lautet diese Bedingung:

$$\left.\begin{aligned}(\omega_1) &\geqq a > 2\\ (\omega_3) &\geqq a > 2\\ (\omega_1 - \omega_3) &\geqq a > 2\\ (\omega_1 + \omega_3) &\geqq a > 2\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Die Kreise sind Leiter und abwechselnd mit der Ladung + 1 und — 1 geladen, so daß die Ladung des Kreises um den Gitterpunkt w gegeben ist durch:

$$(-1)^{m_1 + m_3}.$$

Das elektrostatische Potential dieses Kreisgitters ist zu berechnen. Die erste Annäherung erhält man, wenn man sich die Ladungen der Kreise in ihren Mittelpunkt konzentriert denkt und das Potential dieses Punktgitters berechnet. Die Summe der Einzelpotentiale konvergiert nicht absolut, und man muß sie wieder durch konvergenzerzeugende Zusatzglieder absolut konvergent machen. Man kommt so zum ln der σ-Funktion (entsprechend dem ln sin im Falle A). Wir denken uns das Punktgitter entstanden durch Überlagerung von vier Gittern mit den doppelten Perioden $2\,\omega_1$ und $2\,\omega_3$. Zwei von diesen Gittern tragen in ihren Punkten

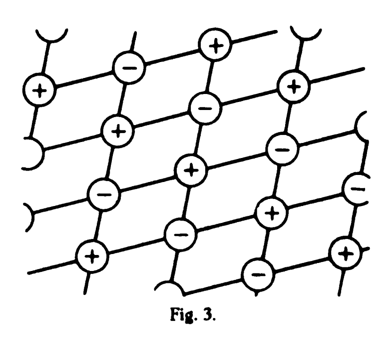


Fig. 3.

$$\begin{aligned}&2\,k_1\,\omega_1 + 2\,k_3\,\omega_3,\\ &(2\,k_1 + 1)\,\omega_1 + (2\,k_3 + 1)\,\omega_3,\end{aligned} \qquad k_1,\ k_3 : 0,\ \pm 1,\ \pm 2\ \ldots$$

positive Ladungen, die beiden anderen in den Punkten

$$(2\,k_1 + 1)\,\omega_1 + 2\,k_3\,\omega_3, \quad 2\,k_1\,\omega_1 + (2\,k_3 + 1)\,\omega_3$$

negative. Das Potential des Punktgitters ist dann:

$$V_{1(z)} = -\ln\,\sigma_{(z)} - \ln\,\sigma_{(z+\omega_2)} + \ln\,\sigma_{(z-\omega_1)} + \ln\,\sigma_{(z-\omega_3)}. \tag{2}$$

Hier sind die σ mit den Perioden $2\,\omega_1$ und $2\,\omega_3$ gebildet. ω_2 ist durch $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 = 0$ definiert. $V_{1(z)}$ ist doppeltperiodisch mit den Perioden $2\,\omega_2$ und $2\,\omega_3$ und läßt sich bis auf eine additive Konstante, die uns nicht interessiert, einfach durch die Nebensigmas: σ_1, σ_2, σ_3 ausdrücken[1]):

$$V_{1(z)} = -\ln\sigma_{(z)} - \ln\sigma_{2\,(z)} + \ln\sigma_{3\,(z)} + \ln\sigma_{1\,(z)}. \tag{3}$$

[1]) H. Burkhardt, Elliptische Funktionen, 3. Aufl., 1920, § 26 u. 42.

Wir entwickeln V_1 um den 0-Punkt in eine Potenzreihe, gehen dabei am einfachsten von der Produktdarstellung der 6-Funktionen aus[1]) und erhalten:

$$\left.\begin{aligned} V_{1(Z)} &= -\ln Z + c_2 Z^2 + \frac{1}{4}\left(\sum{}'(-1)^{m_1+m_3}\frac{1}{w^4}\right)z^4 \\ &\quad + \frac{1}{6}\left(\sum{}'(-1)^{m_1+m_3}\frac{1}{w^6}\right)Z^6 + \cdots \\ &= -\ln z + \frac{1}{2}a_2 z^2 + \frac{1}{4}a_4 z^4 + \frac{1}{6}a_6 z^6 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{3a}$$

$c_2 = \wp(\omega_2)$. $\wp$ ist mit den Perioden $2\,\omega_1$ und $2\,\omega_3$ gebildet. Das Komma an den Summen bedeutet den Ausschluß der Kombination $m_1 = m_3 = 0$. Um einen anderen Punkt des Gitters lautet die Entwicklung ebenso, nur wechselt das Vorzeichen entsprechend dem Vorzeichen der Ladung.

Im Folgenden können wir uns wegen der weitgehenden Analogie zum Falle A kurz fassen.

Man bildet die erste Zusatzfunktion:

$$Z_{1(z)} = -\left\{\frac{\bar{a}_2}{2!}\frac{d^2 V_1}{dz^2} + \frac{\bar{a}_4}{4!}\frac{d^4 V_1}{dz^4} + \cdots\right\}, \tag{4}$$

wobei uns wieder die Partialbruchdarstellungen der Ableitungen von V_1 den Anschluß an die Überlegungen des § 2 liefern: $Z_{1(z)}$ stellt das Potential des ersten Systems gespiegelter Dipole dar. Z_1 wird um den 0-Punkt in eine Reihe entwickelt:

$$\begin{aligned} Z_{1(z)} &= -\left(\frac{1}{2}\bar{a}_2 z^{-2} + \frac{1}{4}\bar{a}_4 z^{-4} + \cdots\right) \\ &\quad + a_0^{(1)} + \frac{1}{2}a_2^{(1)} z^2 + \frac{1}{4}a_4^{(1)} z^4 + \cdots \end{aligned} \tag{4a}$$

und die zweite Funktion:

$$Z_{2(z)} = -\left\{\frac{\bar{a}_2^{(1)}}{2!}\frac{d^2 V_1}{dz_2} + \frac{\bar{a}_4^{(1)}}{4!}\frac{d^4 V_1}{dz^4} + \cdots\right\} \tag{5}$$

wird gebildet. So fährt man weiter fort und erhält:

$$Z_{\nu(z)} = -\left\{\frac{\bar{a}_2^{(\nu-1)}}{2!}\frac{d^2 V_1}{dz^2} + \frac{\bar{a}_4^{(\nu-1)}}{4!}\frac{d^4 V_1}{dz^4} + \cdots\right\} \tag{6}$$

und für $a_{2n}^{(\nu)}$ die Bildungsformel:

$$-a_{2n}^{(\nu)} = \binom{2n+1}{2}\bar{a}_2^{(\nu-1)} a_{2n+2} + \binom{2n+3}{4}\bar{a}_4^{(\nu-1)} a_{2n+4} + \cdots \tag{7}$$

[1]) H. Burkhardt, l. c., § 26 u. 43.

Im Falle der Konvergenz erhält man für V die Darstellung durch die Hauptteile:

$$V_{(z)} = V_{1(z)} + \sum_{1}^{\infty}{}_{\nu} Z_{(\nu)}(z) = V_{1(z)} - \frac{\bar{A}^2}{2!}\frac{d^2 V_1}{d z^2} - \frac{\bar{A}_4}{4!}\frac{d^4 V_1}{d z^4} - \cdots \quad (8)$$

und die Reihenentwicklung:

$$V_{(z)} = -\ln z + A_0 + \frac{1}{2}(A_2 z^2 - \bar{A}_2 z^{-2}) + \frac{1}{4}(A_4 z^4 - \bar{A}_4 z^{-4}) + \cdots \quad (8a)$$

Die Koeffizienten A_{2n} bzw. $\bar{A}_{2n}$ sind durch die Reihen

$$A_{2n} = \sum_{0}^{\infty}{}_{\nu} a_{2n}^{(\nu)}; \quad \bar{A}_{2n} = \sum_{0}^{\infty}{}_{\nu} \bar{a}_{2n}^{(\nu)}$$

bestimmt.

Das unendliche Gleichungssystem, dem die Koeffizienten A_{2n} und $\bar{A}_{2n}$ genügen müssen, erhält man durch den Ansatz (8) mit der Bedingung (8a) durch Koeffizientenvergleichung:

$$\left.\begin{array}{l} A_2 + \binom{3}{2} a_4 \bar{A}_2 + \binom{5}{4} a_6 \bar{A}_4 + \cdots = a_2 \\ A_4 + \binom{5}{2} a_6 \bar{A}_2 + \binom{7}{4} a_8 \bar{A}_4 + \cdots = a_4 \\ A_6 + \binom{7}{2} a_8 \bar{A}_2 + \binom{9}{4} a_{10} \bar{A}_4 + \cdots = a_6 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{array}\right\} \quad (9)$$

und ergänzt es durch das konjugiert komplexe System (vgl. § 2, 10a).

$$\left.\begin{array}{l} \bar{A}_2 + \binom{3}{2} \bar{a}_4 A_2 + \binom{5}{4} \bar{a}_6 A_4 + \cdots = \bar{a}_2 \\ \bar{A}_4 + \binom{5}{2} \bar{a}_6 A_2 + \binom{7}{4} \bar{a}_8 A_4 + \cdots = \bar{a}_4 \\ \bar{A}_6 + \binom{7}{2} \bar{a}_8 A_2 + \binom{9}{4} \bar{a}_{10} A_4 + \cdots = \bar{a}_6 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{array}\right\} \quad (9a)$$

Daß das Spiegelungsverfahren nichts anderes ist, als die Lösung des Systems durch die Neumannsche Reihe, sieht man unmittelbar aus dem Bildungsgesetz (7) für die sukzessive zu berechnenden Koeffizienten: $a_{2n}^{(\nu)}$.

Es lassen sich auch hier Betrachtungen über die Existenz der Gleichungsdeterminante und die praktische Konvergenz des Verfahrens anknüpfen, die denen in A ganz analog sind. Man geht von einer Abschätzung für $a_{2n} = \sum{}' (-1)^{m_1 + m_3} \frac{1}{w^{2n}}$ aus, die so lautet:

$$|a_{2n}| < \frac{k}{a^{2n}}$$

und am Schluß bewiesen werden soll $\left(\text{im Falle } A \text{ hatten wir } |a_{2n}| < \frac{2}{a^{2n}}\right)$. Jetzt ist der Existenzbeweis für die Determinante genau der gleiche wie in A, und die Anwendung der Schwarzschen Ungleichung auf (7) führt auf demselben Wege zu ähnlichen Resultaten für die Konvergenz des Verfahrens.

Die Abschätzung für $|a_{2n}|$ erhält man wie folgt:

$$|a_{2n}| = \left|\sum{}' (-1)^{m_1 + m_3} \frac{1}{w^{2n}}\right| \leqq \sum{}' \frac{1}{|w^2|^n}.$$

Wir brauchen eine untere Grenze für $|w^2|$. Man kann w immer als lineare Kombination von zwei der Vektoren $\pm\omega_1$, $\pm\omega_3$, $\pm(\omega_1 - \omega_3)$, $\pm(\omega_1 + \omega_3)$ so darstellen, daß diese beiden (Ω_1, Ω_3) einen spitzen Winkel miteinander bilden und die Koeffizienten (M_1, M_3) positive ganze Zahlen sind:

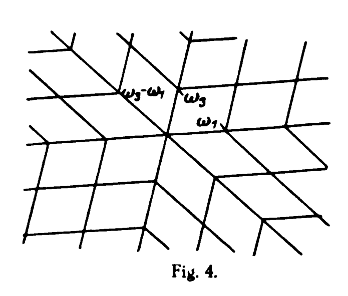


Fig. 4.

$$w = M_1 \Omega_1 + M_3 \Omega_3.$$

Dann gilt die Ungleichung:

$$|w^2| \geqq M_1^2 |\Omega_1^2| + M_3^2 |\Omega_3^2|$$

und wegen (1),

$$|w^2| > a^2 (M_1^2 + M_3^2).$$

Eine solche Darstellung ist in der folgenden Figur angedeutet und immer möglich. Man entnimmt ihr leicht die Abschätzung:

$$|a_{2n}| \leqq \sum{}' \frac{1}{|w^{2n}|} < \frac{1}{a^{2n}} \frac{3}{2} \sum \sum{}' \frac{1}{(M_1^2 + M_3^2)^n}.$$

Der Faktor rechts konvergiert für $n > 1$ und liegt dann unter einer positiven Größe k. Man kann also schreiben:

$$|a_{2n}| < \frac{k}{a^{2n}}.$$

Über die Meßbarkeit sehr großer Helligkeitsunterschiede mit dem Röhrenphotometer.

Von **Adolf Hnatek** in Wien.

(Eingegangen am 8. Oktober 1926.)

Die bisher geübte Gepflogenheit, die Helligkeiten am Röhrenphotometer den Quadraten der Lochdurchmesser gleichzusetzen, bedingt Fehler, die nur innerhalb eines Intervalls von fünf Größenklassen unmerklich bleiben. Bei Zugrundelegung der genauen, aus der photometrischen Theorie folgenden Formeln, ist es aber möglich, Photometerbüchsen verschiedener Länge auf einander zu beziehen und dadurch sogar noch das Helligkeitsverhältnis Sonne — Vollmond der direkten Bestimmung zugänglich zu machen.

Bei photographischen Helligkeitsbestimmungen mit dem Röhrenphotometer ist allgemein üblich, die am Grunde der einzelnen Photometerröhren herrschende Helligkeit der Fläche bzw. den Quadraten der Durchmesser derjenigen Löcher proportional zu setzen, durch die die Belichtung erfolgt. Bleiben die Lochdurchmesser klein gegenüber der Länge der Röhren, so ist gegen diesen Vorgang keineswegs etwas einzuwenden. Anders aber, wenn die Durchmesser einzelner Löcher relativ groß werden, wie dies bei der Überbrückung größerer Helligkeitsunterschiede vielleicht nötig werden kann, wenn man die kleinsten Löcher nicht allzu klein halten will. Dann gilt dieser einfache Zusammenhang zwischen Helligkeit und Lochfläche wenigstens für die größeren Löcher nicht mehr, und es wird notwendig, Korrektionen mitzunehmen, die sich aus der Lösung des bekannten photometrischen Problems von der Beleuchtung von Flächenelementen durch leuchtende Kreisflächen leicht ableiten lassen.

Ist der Winkeldurchmesser der überall mit derselben Intensität gleichmäßig leuchtenden, kreisförmigen Lochfläche vom Radius r, gesehen von einem am Grunde der Röhre in der Röhrenachse befindlichen, zu dieser Achse senkrecht stehenden Flächenelement df, gleich $2A$, so wirft die ganze Lochfläche auf dieses Flächenelement bekanntlich die Lichtmenge

$$q = \pi J\, df \sin^2 A. \tag{1}$$

Ist l die Länge der Photometerröhre, also die Distanz „Lochfläche–Platte“, so ist

$$\sin A = \frac{r}{\sqrt{r^2 + l^2}}$$

und damit auch

$$q = \pi J df \frac{r^2}{r^2 + l^2} = \pi J df \frac{\left(\frac{r}{l}\right)^2}{1 + \left(\frac{r}{l}\right)^2}. \tag{1a}$$

Bezieht man nun, wie üblich, alle übrigen Helligkeiten auf die durch das kleinste Loch vom Radius r_0 gegebene Helligkeit q_0, so hat man für jedes andere Loch

$$Q = \frac{q}{q_0} = \frac{r^2}{r_0^2} \cdot \frac{1 + \left(\frac{r_0}{l}\right)^2}{1 + \left(\frac{r}{l}\right)^2} = \frac{r^2}{r_0^2} \cdot k. \tag{2}$$

Das Verhältnis der Durchmesserquadrate ist also, wenn Löcher vorhanden sind, deren Durchmesser nicht klein sind gegenüber der Röhrenlänge, mit einem Korrektionsfaktor

$$k = \frac{1 + \left(\frac{r_0}{l}\right)^2}{1 + \left(\frac{r}{l}\right)^2}. \tag{3}$$

zu multiplizieren, wofür, wenn wenigstens $\frac{r_0}{l}$ als genügend klein aufgefaßt werden darf, auch gesetzt werden kann:

$$k = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{l}\right)^2}. \tag{3a}$$

Geht man bei einer Röhrenlänge von 100 mm aus von einem kleinsten Loche mit 1 mm Durchmesser, so wird bei einem Ansteigen der Lochdurchmesser bis auf 10 mm gerade ein Intervall von fünf Größenklassen überbrückt. Setzt man auch für das letzte, größte Loch noch $k = 1$, so begeht man dabei einen Fehler, der $0{,}003^m$ knapp erreicht. Wenn man also die Lochdurchmesser günstig wählt, so kann man bei einem Größenklassenintervall von 5^m die einfachere, sonst übliche Formel

$$Q = \frac{r^2}{r_0^2} = \frac{d^2}{d_0^2} \tag{4}$$

unterlegen, wenigstens so lange, als es sich um visuelle Bearbeitung der Platte handelt, wo die Meßgenauigkeit der bekannten Grenze in der Unterschiedsempfindlichkeit des Auges wegen nicht unter 1 Proz. herabgedrückt werden kann. Mit weiter wachsender Lochgröße steigt aber dann der Fehler, der durch die Annahme $k = 1$ begangen wird, immer rascher an und erreicht bei einem Loche von 16 mm Durchmesser, das

unter den hier gemachten Voraussetzungen etwa der 6^m entsprechen würde, bereits einen Betrag von $0{,}01^m$. Hier müßte also eigentlich schon zur Formel (2) gegriffen werden.

Bei stellarphotometrischen Arbeiten pflegt man bekanntlich die den extrafokalen Sternbildern zukommenden Schwärzungen in die vom Röhrenphotometer gegebene Schwärzungsskale einzuordnen und so die Schwärzungsdifferenzen in Größenklassendifferenzen zu verwandeln. Nun wird aber die den hellsten Sternen zukommende Schwärzung schon bei einem Größenklassenintervall von kaum 5^m bereits derart tief, daß sie ohne besondere Hilfsmittel nicht mehr sicher gemessen werden kann. Man wird daher bei diesem Arbeitsvorgang und bei stellaren Aufnahmen kaum jemals in die Notwendigkeit versetzt sein, die Korrektion (3a) zu berücksichtigen, wofern man nur, was bei einem Intervall von fünf Größenklassen nach dem früheren immer gut möglich ist, Länge der Photometerbüchse und Größe der Öffnungen entsprechend wählt. Jedenfalls wird es sich stets empfehlen, schon das kleinste Loch nicht größer und eher noch etwas kleiner im Durchmesser zu halten. als 1 mm, wie oben vorausgesetzt wurde.

Handelt es sich dagegen um Lichtquellen, die genügend kräftig sind, so daß sie an Stelle der Photometerlampe selbst zur Herstellung der Schwärzungsskalen verwendet werden können, dann kann man auch in der Weise vorgehen, daß man diese von den einzelnen Lichtquellen erzeugten Schwärzungsskalen miteinander vergleicht und das Intensitätsverhältnis aus den Stellen gleicher Schwärzung bestimmt. Zur Ermöglichung gleicher Expositionszeiten für alle Skalen wird es da bei größeren Helligkeitsunterschieden nun doch oft nötig sein. für die schwächeren Lichtquellen relativ große Lochdurchmesser zu verwenden, bei deren Auswertung dann die strengen Formeln werden untergelegt werden müssen. Ein Vergleich von Bogenlampe und Hefnerkerze wird so jedenfalls noch gut durchführbar sein. Sind die Intensitätsunterschiede aber besonders groß, wie das etwa beim Vergleich der Sonne mit der Normalkerze oder gar mit dem Vollmond der Fall ist, so kann sogar notwendig werden. für jede Lichtquelle eine eigene Photometerbüchse mit geeigneten Bohrungen und von passender Länge zu verwenden. um das Erfordernis gleicher Expositionszeiten und gleicher mittlerer Schwärzungen erfüllen zu können. Sogar in diesem letzteren Falle aber bietet die Verwendung der strengen Formeln, in denen auch die Büchsenlänge l enthalten ist. wieder eine Möglichkeit, die von den einzelnen Photometerbüchsen gegebenen Helligkeiten miteinander zu vergleichen und das Intensitätsverhältnis aus den Stellen gleicher Schwärzung zu ermitteln.

Daß man selbst bei sehr großen Helligkeitsunterschieden noch keineswegs unmögliche Apparaturen nötig hat, möge an einem Beispiel, an der Ermittlung eines Intensitätsverhältnisses von etwa $6 \,.\, 10^5$, wie es ungefähr zwischen Sonne und Vollmond besteht, gezeigt werden.

Das Licht von Sonne oder Vollmond falle zunächst, natürlich in beiden Fällen unter demselben Inzidenzwinkel, auf eine rein weiße Fläche, so daß dieselbe nun überall mit den Intensitäten pJ_1 oder pJ_2 gleichmäßig leuchtend wird. p ist dabei ein der Albedo verwandter Faktor. der angibt, welchen Prozentsatz an Licht die Fläche reflektiert. Gegen diese Fläche mögen nun die beiden für Sonne und Vollmond zu verwendenden Photometerbüchsen gleichzeitig oder nacheinander so gestellt sein, daß das Licht in beide Büchsen wieder in derselben Richtung einfällt. Nimmt man für die Sonne nun beispielsweise ein Rohr von 5 m Länge (Photometerbank) mit einer kreisförmigen Belichtungsöffnung von 1 mm Durchmesser, so wird die am Grunde dieses Rohres befindliche Platte nach (1a) die Lichtmenge

$$q_1 = \pi p J_1 df \frac{r_1^2}{r_1^2 + l_1^2} = 1 \,.\, 10^{-8} \,.\, \pi p J_1 df$$

erhalten und eine Schwärzung s_1 ergeben. Zur Erzielung einer gut meßbaren Schwärzung dürfte auf Platten normaler Empfindlichkeit dabei eine Expositionszeit von etwa 3 bis 5 Minuten erforderlich sein. Für den Vollmond nun werde eine andere Photometerbüchse eingesetzt von 50 mm Länge. Durch irgend ein Loch derselben von 8 mm Durchmesser wird auf dieselbe Platte nunmehr eine Lichtmenge

$$q_2 = \pi p J_2 \frac{r_2^2}{r_2^2 + l_2^2} = 6{,}36 \,.\, 10^{-3} \pi p J_2 df$$

gelangen und die Schwärzung s_2 erzeugen. Sind die beiden Schwärzungen s_1 und s_2 gleich, so ist auch $q_1 = q_2$ und es wäre

$$10^{-8} \,.\, J_1 = 6{,}36 \,.\, 10^{-3} \,.\, J_2,$$

also das gesuchte Helligkeitsverhältnis

$$\frac{J_1}{J_2} = 6{,}36 \,.\, 10^5.$$

Sogar das Helligkeitsverhältnis „Sonne-Vollmond“ läßt sich also auf diesem Wege photographisch leicht ohne Zwischenglied und ohne Zwischenschaltung reflektierender oder absorbierender Medien direkt ermitteln.

Die Genauigkeit, die bei einer solchen Bestimmung erreicht werden kann. hängt natürlich. abgesehen von Beobachtungsfehlern, nur von der

Genauigkeit ab, mit der die Lochdurchmesser und die Längen der Photometerbüchsen angegeben werden können. Sind die wahrscheinlichen Fehler bekannt, die bei der Messung dieser Werte begangen worden sind, so ist der durch sie im Resultat verursachte Fehler differenziell leicht zu ermitteln. Aus (1 a) ergibt sich zunächst:

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{J_2}{J_1} \cdot \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 \left(\frac{l_1}{l_2}\right)^2 \frac{1 + \left(\frac{r_1}{l_1}\right)^2}{1 + \left(\frac{r_2}{l_2}\right)^2} = \frac{J_2}{J_1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 \left(\frac{l_1}{l_2}\right)^2 \cdot k.$$

Bei Schwärzungsgleichheit wird $q_1 = q_2$ und daher

$$\frac{J_1}{J_2} = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 \left(\frac{l_1}{l_2}\right)^2 k.$$

k ist im allgemeinen nur wenig von der Einheit verschieden, und es wird von Fehlern in l und r auch nur wenig beeinflußt; man kann k daher als konstant nehmen. Differenziiert man zuerst nach r_1 und r_2, so erhält man für den durch die Fehler dr_1 und dr_2 verursachten Fehler Δ_r im Helligkeitsverhältnis:

$$\begin{aligned} \Delta_r &= 2\,k \left(\frac{l_1}{l_2}\right)^2 \left(\frac{r_2}{r_1}\right) \frac{r_1\,d\,r_2 - r_2\,d\,r_1}{r_1^2} \\ &= 2\,k \left(\frac{l_1}{l_2}\right)^2 \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 \cdot \frac{r_1\,d\,r_2 - r_2\,d\,r_1}{r_1\,r_2} \\ &= 2\,\frac{J_1}{J_2} \cdot \frac{r_1\,d\,r_2 - r_2\,d\,r_1}{r_1\,r_2}. \end{aligned}$$

Nimmt man im obigen Beispiel den ungünstigsten Fall an, daß die Lochdurchmesser in entgegengesetztem Sinne falsch gemessen worden sind, und zwar um die Beträge $d\,r_1 = -0{,}001$ mm, $d\,r_2 = +0{,}001$ mm, eine Genauigkeit, die erreichbar sein dürfte, so summieren sich die Fehler im Resultat und der Gesamtfehler beträgt:

$$\Delta_r = 6{,}36 \,.\, 10^5 \,.\, 0{,}0045 = 2862.$$

Ohne Hinzutreten anderer Fehler wäre das Helligkeitsverhältnis in diesem Falle somit auf $\pm 2862 = \pm 0{,}45$ Proz. bestimmbar.

In gleicher Weise findet man den Fehler Δ_l, der durch fehlerhafte Werte für die Längen verursacht wird, zu

$$\Delta_l = 2\,\frac{J_1}{J_2} \cdot \frac{l_2\,d\,l_1 - l_1\,d\,l_2}{l_1\,l_2}.$$

Sind auch bei der Messung der Röhrenlängen Fehler in entgegengesetztem Sinne begangen worden im Betrage von $dl_1 = +1{,}0$ mm, $dl_2 = -0{,}1$ mm, eine Genauigkeit, die in der Messung wieder wohl erreicht werden kann, so wäre

$$\Delta_l = 2 \,.\, 6{,}36 \,.\, 10^5 \,.\, 0{,}0022 = 2798,$$

womit also ungefähr der gleiche Genauigkeitsgrad erreicht ist, wie früher für die Lochdurchmesser.

Eine direkte Messung großer Helligkeitsunterschiede mit dem Röhrenphotometer ist auf dem angegebenen Wege also mit guter Sicherheit möglich, und es würde sich daher gewiß empfehlen, eine Bestimmung des Helligkeitsverhältnisses „Sonne--Vollmond" nach dieser Methode auf photographischem Wege zu versuchen.

Wien, im September 1926.

Spiegelung und Brechung eines beliebigen optischen Strahlenbündels endlicher Öffnung an der ebenen Trennungsfläche zweier Medien, behandelt vom Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie.

Von **Johannes Picht** in Potsdam.

(Eingegangen 9. Oktober 1926.)

Es werden Formeln für das in der Überschrift angegebene Thema entwickelt und hieraus eine einfache Methode zur Bestimmung der Wellenflächengleichung des durch Spiegelung bzw. Brechung entstandenen Strahlenbündels angegeben.

§ 1. Einleitung. Der wellentheoretischen Behandlung der Spiegelung und Brechung werden — soweit mir bekannt ist — bisher stets die folgenden einschränkenden Voraussetzungen zugrunde gelegt:

1. Die einfallende Welle ist eben und seitlich unbegrenzt.

2. Die Grenzfläche zwischen beiden Medien ist gleichfalls eben und seitlich unbegrenzt.

Hierzu tritt oft noch die weitere, jedoch keinen einschränkenden Charakter tragende Annahme:

3. Die einfallende Welle ist linear polarisiert.

Daß monochromatisches Licht vorausgesetzt wird, bedeutet ebenfalls keine wesentliche Beschränkung.

Bei Ableitung der unter diesen Voraussetzungen für Spiegelung und Brechung geltenden Formeln wird endlich noch das Koordinatensystem zweckmäßig so gewählt, daß die Grenzebene zwischen den beiden Medien etwa die yz-Ebene, die Einfallsebene die xy-Ebene ist, und daß die x-Achse vom ersten zum zweiten Medium gerichtet ist.

Unter diesen Annahmen können wir eine unter dem Winkel α gegen die x-Achse einfallende linear polarisierte ebene Welle, deren Polarisationsebene mit der z-Achse den Winkel ω bildet, darstellen durch die bekannten



Gleichungen, die wir, da sie unten gebraucht werden, hier vollständig angeben, wobei noch $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ und $\nu = \frac{2\pi}{\tau}$:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t} \cos\omega \sin\alpha\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_y &= +\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t} \cos\omega \cos\alpha\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_z &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t} \sin\omega\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_x &= -e^{i\nu t} \sin\omega \sin\alpha\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_y &= +e^{i\nu t} \sin\omega \cos\alpha\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_z &= +e^{i\nu t} \cos\omega\, e^{-ik[\cdots]},\\
e^{-ik[\cdots]} &= e^{-ik[x\cos\alpha + y\sin\alpha - \vartheta]}.
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Die gebrochene Welle ist dann gleichfalls eben und linear polarisiert. Die Fortpflanzungsrichtung bildet mit der x-Achse den Winkel α_1, wobei $\frac{\sin\alpha}{\sin\alpha_1} = \frac{n_1}{n} = \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon}}$ (n und n_1 sind die Brechungsindizes). Es gilt dann, wenn wir noch $k\frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon}} = \frac{2\pi}{\lambda_1} = k_1$ setzen:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x^{(1)} &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1}} e^{i\nu t} m_1 \cos\omega \sin\alpha_1\, e^{-ik_1[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_y^{(1)} &= +\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1}} e^{i\nu t} m_1 \cos\omega \cos\alpha_1\, e^{-ik_1[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_z^{(1)} &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1}} e^{i\nu t} s_1 \sin\omega\, e^{-ik_1[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_x^{(1)} &= -e^{i\nu t} s_1 \sin\omega \sin\alpha_1\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_y^{(1)} &= +e^{i\nu t} s_1 \sin\omega \cos\alpha_1\, e^{-ik_1[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_z^{(1)} &= +e^{i\nu t} m_1 \cos\omega\, e^{-ik_1[\cdots]},\\
e^{-ik_1[\cdots]} &= e^{-ik_1[x\cos\alpha_1 + y\sin\alpha_1 - \vartheta_1]};\\
\vartheta_1 &= \frac{1}{N}\vartheta; \quad N = \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon}} = \frac{n_1}{n}.
\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Hierin ist:

$$\left.\begin{aligned}
m_1 &= \frac{\sin 2\alpha}{\sin(\alpha+\alpha_1)\cos(\alpha-\alpha_1)} = \frac{2N\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1}}{\cos\alpha_1 + N\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1}},\\
s_1 &= \frac{\sin 2\alpha}{\sin(\alpha+\alpha_1)} = \frac{2N\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1}}{N\cos\alpha_1 + \sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1}}.
\end{aligned}\right\} \quad (2^*)$$

Bezeichnet ω_1 den Winkel, den die Polarisationsebene der gebrochenen Welle mit der z-Achse bildet, so ist:

$$\sin\omega_1 = \frac{s_1 \sin\omega}{\sqrt{m_1^2 \cos^2\omega + s_1^2 \sin^2\omega}}; \quad \cos\omega_1 = \frac{m_1 \cos\omega}{\sqrt{m_1^2 \cos^2\omega + s_1^2 \sin^2\omega}}.$$

Die Amplitude, die bei der einfallenden Welle gleich 1 angenommen war, ist bei der gebrochenen Welle gleich $\sqrt{m_1^2 \cos^2\omega + s_1^2 \sin^2\omega}$.

Auch die gespiegelte Welle ist eben und linear polarisiert. Ihre Fortpflanzungsrichtung bildet mit der x-Achse den Winkel $\pi - \alpha$. Es ist:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x^{(2)} &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t} m_2 \cos\omega \sin\alpha\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_y^{(2)} &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t} m_2 \cos\omega \cos\alpha\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_z^{(2)} &= +\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t} s_2 \sin\omega\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_x^{(2)} &= + e^{i\nu t} s_2 \sin\omega \sin\alpha\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_y^{(2)} &= + e^{i\nu t} s_2 \sin\omega \cos\alpha\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_z^{(2)} &= + e^{i\nu t} m_2 \cos\omega\, e^{-ik[\cdots]},\\
e^{-ik[\cdots]} &= e^{-ik[-x\cos\alpha + y\sin\alpha - \vartheta]}.
\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Hierin ist:

$$\left.\begin{aligned}
m_2 &= \frac{\operatorname{tg}(\alpha - \alpha_1)}{\operatorname{tg}(\alpha + \alpha_1)} = \frac{N^2\cos\alpha - \sqrt{N^2 - \sin^2\alpha}}{N^2\cos\alpha + \sqrt{N^2 - \sin^2\alpha}},\\
s_2 &= \frac{\sin(\alpha - \alpha_1)}{\sin(\alpha + \alpha_1)} = \frac{\sqrt{N^2 - \sin^2\alpha} - \cos\alpha}{\sqrt{N^2 - \sin^2\alpha} + \cos\alpha}.
\end{aligned}\right\} \tag{3*}$$

Bezeichnet ω_2 den Winkel, den die Polarisationsebene der gespiegelten Welle mit der z-Achse bildet, so gilt analog zu oben:

$$\sin\omega_2 = \frac{s_2 \sin\omega}{\sqrt{m_2^2 \cos^2\omega + s_2^2 \sin^2\omega}}; \quad \cos\omega_2 = \frac{m_2 \cos\omega}{\sqrt{m_2^2 \cos^2\omega + s_2^2 \sin^2\omega}}.$$

Die Amplitude wird jetzt $\sqrt{m_2^2 \cos^2\omega + s_2^2 \sin^2\omega}$.

Im folgenden wollen wir nun von den einschränkenden Voraussetzungen die erste völlig fallen lassen. Wir betrachten also ein beliebiges Strahlenbündel von endlicher Öffnung als gegeben. Die zweite Voraussetzung können wir nur zum Teil aufgeben. Wir wollen wieder eine ebene Grenzfläche zwischen beiden Medien annehmen, brauchen diese aber nicht mehr als seitlich unbegrenzt vorauszusetzen, sondern brauchen nur die Annahme zu machen, daß sie um einen gewissen Betrag, der groß gegen



die Wellenlänge des benutzten Lichtes ist, größer ist als der Querschnitt des einfallenden Strahlenbündels am Orte der Grenzfläche.

§ 2. Gedankengang der Arbeit. Wie ich in einer früheren Arbeit[1]) zeigen konnte, läßt sich jedes beliebige optische Strahlenbündel darstellen durch ein Integral, in welchem die zu integrierende Funktion für sich allein einer ebenen Welle entspricht und bei welchem die Integration über die Öffnung des Strahlenbündels zu erstrecken ist. Wir können also das beliebige Strahlenbündel auffassen als Überlagerung ebener Wellen verschiedener Richtung. Der Grundgedanke der folgenden Ausführungen ist nun der, daß für jede dieser ebenen Wellen die Spiegelung und Brechung nach den vorher angegebenen und entsprechend verallgemeinerten Formeln berechnet wird und sodann wieder über die so erhaltenen ebenen Wellen verschiedener, gegen vorher geänderter Richtung und Amplitude entsprechend integriert wird. Eine Verallgemeinerung der angegebenen Formeln für Spiegelung und Brechung ist notwendig, da das Koordinatensystem nicht mehr in der oben erwähnten Weise gewählt werden kann, sondern alle ebenen Wellen auf das gleiche System bezogen werden müssen. Zu erwähnen ist noch, daß in den oben wiedergegebenen Formeln die Grenzfläche als seitlich unbegrenzt angenommen wurde. Wir tun dies zunächst auch jetzt, können diese Einschränkung aber nach der Integration über die durch Spiegelung und Brechung entstandenen ebenen Wellen neuer Richtung und Amplitude wieder fallen lassen und durch die angegebene Voraussetzung über die seitliche Ausdehnung der Grenzfläche ersetzen, da durch die Überlagerung der ebenen Wellen sich diese außerhalb der geometrisch-optischen Öffnung des Strahlenbündels sehr bald gegenseitig vernichten, die seitliche Begrenzung der Grenzfläche also bereits im Schatten liegt und keine Veranlassung zu neuen Beugungserscheinungen geben kann. Übrigens können wir nachträglich auch die noch immer etwas einschränkende Annahme über die Größe der Grenzfläche völlig fallen lassen, wenn wir auf die Darstellung der Lichterscheinungen in ihrer unmittelbaren Nähe verzichten, indem wir das Strahlenbündel nach der Spiegelung bzw. Brechung der Begrenzung der Trennungsebene entsprechend abgeblendet denken und die Integration nunmehr über die neue Öffnung erstrecken.

§ 3. Vorbereitende Umformungen. Die Grenzfläche zwischen den beiden Medien wählen wir wie oben als yz-Ebene. Die positive Richtung der x-Achse sei vom ersten zum zweiten Medium hin gerichtet.

[1]) J. Picht, Ann. d. Phys. 77, 685 — 782, 1925.

Der Schnittpunkt der Grenzfläche mit der Achse des einfallenden Strahlenbündels sei der Nullpunkt des Koordinatensystems. Die y-Achse liege in der Einfallsebene der Achse des Strahlenbündels. Diese selbst bilde mit der x-Achse den Winkel θ. Die Richtung der übrigen geometrisch-optischen Strahlen des Bündels sei durch α, β, γ gegeben, so daß also der Hauptstrahl des Bündels die Richtungswinkel $\alpha = \theta$, $\beta = 90^0 - \theta$, $\gamma = 0$ hat.

Das einfallende Strahlenbündel sei durch den vom Phasenfaktor $e^{i\nu t}$ befreiten Herzschen Vektor $\mathfrak{Z}$ gegeben, aus dem sich $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ nach den bekannten Formeln

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= e^{i\nu t} \operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{Z} = e^{i\nu t}\{\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{Z} + k^2\mathfrak{Z}\}, \\ \mathfrak{H} &= e^{i\nu t}\, i\, k \operatorname{rot}\mathfrak{Z} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= -e^{i\nu t}\, i\, k \operatorname{rot}\mathfrak{Z}, \\ \mathfrak{H} &= e^{i\nu t} \operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{Z} = e^{i\nu t}\{\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{Z} + k^2\mathfrak{Z}\} \end{aligned}\right\} \tag{4*}$$

ergeben.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit können wir unsere Untersuchungen auf eine Komponente von $\mathfrak{Z}$ beschränken. Wir setzen demnach:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{Z}_x &= 0, \\ \mathfrak{Z}_y &= 0, \\ \mathfrak{Z}_z &= \frac{1}{k^2}\int \psi(\cos\beta, \cos\gamma)\, e^{-ik[x\cos\alpha + y\cos\beta + z\cos\gamma - f(\cos\beta, \cos\gamma)]}\, d\Omega, \\ & \qquad d\Omega = \frac{1}{\cos\alpha}\, d(\cos\beta)\, d(\cos\gamma), \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

zu integrieren über die ganze Öffnung des Strahlenbündels.

Hierin gibt $\psi(\cos\beta, \cos\gamma)$ die Lichtverteilung auf der unendlich fernen Wellenfläche in Abhängigkeit von der Richtung. $f(\cos\beta, \cos\gamma)$ endlich steht im Zusammenhang mit der Kennfläche des Strahlenbündels, d. h. derjenigen seiner geometrisch-optischen Wellenflächen, durch die uns das Strahlenbündel gegeben ist. Sind deren Gleichungen:

$$\begin{aligned} \xi &= \xi(\cos\beta, \cos\gamma), \\ \eta &= \eta(\cos\beta, \cos\gamma), \\ \zeta &= \zeta(\cos\beta, \cos\gamma), \end{aligned}$$

so ist[1]): $f(\cos\beta, \cos\gamma) = \xi\cos\alpha + \eta\cos\beta + \zeta\cos\gamma$.

Für eine Kugelwelle, deren Brennpunkt die Koordinaten $-a\cos\theta$, $-a\sin\theta$, 0 hat, wird $f(\cos\beta, \cos\gamma) = -a(\cos\theta\cos\alpha + \sin\theta\cos\beta)$.

---

[1]) J. Picht, l. c. S. 704.

Setzen wir den Wert von $\mathfrak{Z}$ in das erste der angegebenen Formelpaare zur Berechnung von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ ein, so erhalten wir für das Strahlenbündel die Darstellung:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t} \int \psi \cos\alpha \cos\gamma \, e^{-ik[\cdots]} \, d\Omega, \\
\mathfrak{E}_y &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t} \int \psi \cos\beta \cos\gamma \, e^{-ik[\cdots]} \, d\Omega, \\
\mathfrak{E}_z &= +\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t} \int \psi \sin^2\gamma \, e^{-ik[\cdots]} \, d\Omega, \\
\mathfrak{H}_x &= + e^{i\nu t} \int \psi \cos\beta \, e^{-ik[\cdots]} \, d\Omega, \\
\mathfrak{H}_y &= - e^{i\nu t} \int \psi \cos\alpha \, e^{-ik[\cdots]} \, d\Omega, \\
\mathfrak{H}_z &= 0, \\
e^{-ik[\cdots]} &= e^{-ik[x\cos\alpha + y\cos\beta + z\cos\gamma - f]}; \\
\psi &= \psi(\cos\beta, \cos\gamma); \quad f = f(\cos\beta, \cos\gamma).
\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Wir wählen nunmehr ein zweites Koordinatensystem x', y', z', das mit x, y, z in folgender Art zusammenhängt:

	x'	y'	z'
x	$\cos\alpha$	$-\dfrac{\cos\beta}{\sin\gamma}$	$-\dfrac{\cos\alpha\cos\gamma}{\sin\gamma}$
y	$\cos\beta$	$+\dfrac{\cos\alpha}{\sin\gamma}$	$-\dfrac{\cos\beta\cos\gamma}{\sin\gamma}$
z	$\cos\gamma$	0	$\sin\gamma$

(I)

Wir betrachten in diesem System x', y', z' folgende ebene Welle:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_{x'} &= 0, \\
\mathfrak{E}_{y'} &= 0, \\
\mathfrak{E}_{z'} &= +\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t} \psi \sin\gamma \, e^{-ik(x'-f)}, \\
\mathfrak{H}_{x'} &= 0, \\
\mathfrak{H}_{y'} &= - e^{i\nu t} \psi \sin\gamma \, e^{-ik(x'-f)}, \\
\mathfrak{H}_{z'} &= 0; \\
\psi &= \psi(\cos\beta, \cos\gamma); \quad f = f(\cos\beta, \cos\gamma),
\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Wir sagten oben, daß ein beliebiges Strahlenbündel aufgefaßt werden kann als Überlagerung ebener Wellen verschiedener Richtung. Vergleichen wir die zur Richtung α, β, γ gehörige Welle des Gleichungssystems (6) mit (7), so erkennen wir auf Grund von (I), daß beide identisch sind.

Wir führen noch ein drittes Koordinatensystem x'', y'', z'' ein derart, daß die x''-Achse mit der x-Achse, die z''-Achse mit der Schnittlinie der yz-Ebene und der $y'z'$-Ebene zusammenfällt. Wir erhalten:

	x''	y''	z''
x	1	0	0
y	0	$\frac{\cos\beta}{\sin\alpha}$	$-\frac{\cos\gamma}{\sin\alpha}$
z	0	$\frac{\cos\gamma}{\sin\alpha}$	$\frac{\cos\beta}{\sin\alpha}$

(II)

Im System x'', y'', z'' lauten die Gleichungen der zur Richtung α, β, γ gehörenden ebenen Welle aus (6):

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_{x''} &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t}\,\psi \cos\alpha\cos\gamma\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_{y''} &= +\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t}\,\psi \frac{\cos^2\alpha\cos\gamma}{\sin\alpha} e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_{z''} &= +\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t}\,\psi \frac{\cos\beta}{\sin\alpha} e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{x''} &= +e^{i\nu t}\,\psi\cos\beta\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{y''} &= -e^{i\nu t}\,\psi \frac{\cos\alpha\cos\beta}{\sin\alpha} e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{z''} &= +e^{i\nu t}\,\psi \frac{\cos\alpha\cos\gamma}{\sin\alpha} e^{-ik[\cdots]},\\
e^{-ik[\cdots]} &= e^{-ik[x''\cos\alpha + y''\sin\alpha - f]};\\
\psi &= \psi(\cos\beta, \cos\gamma);\ f = f(\cos\beta, \cos\gamma).
\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Dieses von α, β, γ abhängende Koordinatensystem entspricht dem dem Formelsystem (1) zugrunde liegenden. Wir können also die Formeln (2) und (3) für Brechung und Spiegelung auf unsere in den Koordinaten x'', y'', z'' ausgedrückten Komponenten der Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ anwenden. Wir bemerken noch, daß — wie man aus (8) erkennt — die Polarisationsebene der zur Richtung α, β, γ gehören den ebenen Welle mit der z''-Achse einen Winkel ω'' bildet, für den

$$\sin\omega'' = \frac{\cos\beta}{\sin\alpha\sin\gamma};\quad \cos\omega'' = \frac{\cos\alpha\cos\gamma}{\sin\alpha\sin\gamma}$$

ist, und daß die Amplitude proportional ist zu $\psi\sin\gamma$, wie dies auch aus (7) folgt.

§ 4. Spiegelung. Wir behandeln zunächst nur die Spiegelung. Aus (8) folgt sofort nach (3):

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_{x''}^{(2)} &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t} m_2 \psi \cos\alpha \cos\gamma \, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_{y''}^{(2)} &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t} m_2 \psi \frac{\cos^2\alpha\cos\gamma}{\sin\alpha} e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_{z''}^{(2)} &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t} s_2 \psi \frac{\cos\beta}{\sin\alpha} e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{x''}^{(2)} &= -e^{i\nu t} s_2 \psi \cos\beta \, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{y''}^{(2)} &= -e^{i\nu t} s_2 \psi \frac{\cos\alpha\cos\beta}{\sin\alpha} e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{z''}^{(2)} &= +e^{i\nu t} m_2 \psi \frac{\cos\alpha\cos\gamma}{\sin\alpha} e^{-ik[\cdots]},\\
e^{-ik[\cdots]} &= e^{-ik[-x''\cos\alpha + y''\sin\alpha - f]};\\
\psi &= \psi(\cos\beta, \cos\gamma); \quad f = f(\cos\beta\cos\gamma);
\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

wo m_2 und s_2 durch (3*) gegeben sind.

Wir haben jetzt diese Ausdrücke nach (II) auf x, y, z zu transformieren, da ja x'', y'', z'' für jede der richtungsverschiedenen ebenen Wellen ein anderes System bedeutet, also eine Integration nicht ohne weiteres möglich ist. Wir erhalten dann:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_{x}^{(2)} &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t} m_2 \psi \cos\alpha\cos\gamma \, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_{y}^{(2)} &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t} \left(m_2\cos\alpha - \frac{s_2}{\cos\alpha}\right) \psi \frac{\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}{\sin^2\alpha} e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_{z}^{(2)} &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\nu t} \left(m_2\cos\alpha\cos^2\gamma + \frac{s_2}{\cos\alpha}\cos^2\beta\right) \psi \frac{\cos\alpha}{\sin^2\alpha} e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{x}^{(2)} &= -e^{i\nu t} s_2 \psi \cos\beta \, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{y}^{(2)} &= -e^{i\nu t} (m_2\cos^2\gamma + s_2\cos^2\beta) \psi \frac{\cos\alpha}{\sin^2\alpha} e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{z}^{(2)} &= +e^{i\nu t} (m_2 - s_2) \psi \frac{\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}{\sin^2\alpha} e^{-ik[\cdots]},\\
e^{-ik[\cdots]} &= e^{-ik[-x\cos\alpha + y\cos\beta + z\cos\gamma - f]};\\
\psi &= \psi(\cos\beta, \cos\gamma); \quad f = f(\cos\beta, \cos\gamma).
\end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Man erkennt leicht, daß diese Werte den Maxwellschen Gleichungen genügen.

Um die Feldvektoren für das durch (5) bzw. (6) gegebene beliebige Strahlenbündel endlicher Öffnung nach der Spiegelung zu erhalten, haben

wir in (10) die Integration nach $d\Omega = \frac{d(\cos\beta)\,d(\cos\gamma)}{\cos\alpha}$ in denjenigen Grenzen auszuführen, die den Integrationsgrenzen des gegebenen Bündels entsprechen.

Wir können die sich so ergebenden Werte von $\mathfrak{E}^{(2)}$ und $\mathfrak{H}^{(2)}$ noch auf den vom Phasenfaktor $e^{i\nu t}$ befreiten Herzschen Vektor $\mathfrak{Z}^{(2)}$ zurückführen, indem wir setzen:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{Z}_x^{(2)} &= 0,\\
\mathfrak{Z}_y^{(2)} &= \frac{1}{k^2}\int H^{(2)}\,\psi\, e^{-ik[-x\cos\alpha + y\cos\beta + z\cos\gamma - f]}\,d\Omega,\\
\mathfrak{Z}_z^{(2)} &= \frac{1}{k^2}\int Z^{(2)}\,\psi\, e^{-ik[-x\cos\alpha + y\cos\beta + z\cos\gamma - f]}\,d\Omega;\\
\psi &= \psi(\cos\beta, \cos\gamma);\quad f = f(\cos\beta, \cos\gamma);
\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

worin:

$$\left.\begin{aligned}
H^{(2)} &= -\frac{\cos\beta\cos\gamma}{\sin^2\alpha}\left(\frac{N^2\cos\alpha - \sqrt{N^2-\sin^2\alpha}}{N^2\cos\alpha + \sqrt{N^2-\sin^2\alpha}} - \frac{\sqrt{N^2-\sin^2\alpha}-\cos\alpha}{\sqrt{N^2-\sin^2\alpha}+\cos\alpha}\right),\\
Z^{(2)} &= -\frac{1}{\sin^2\alpha}\left(\cos^2\gamma\,\frac{N^2\cos\alpha - \sqrt{N^2-\sin^2\alpha}}{N^2\cos\alpha + \sqrt{N^2-\sin^2\alpha}} + \cos^2\beta\,\frac{\sqrt{N^2-\sin^2\alpha}-\cos\alpha}{\sqrt{N^2-\sin^2\alpha}+\cos\alpha}\right).
\end{aligned}\right\} \quad (11^*)$$

Betrachten wir den speziellen Fall einer vom Punkte $-a\cos\theta$, $-a\sin\theta$, 0 ausgehenden Kugelwelle, so gilt für diese vor der Spiegelung etwa:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{Z}_x &= 0,\\
\mathfrak{Z}_y &= 0,\\
\mathfrak{Z}_z &= \frac{1}{k^2}\int e^{-ik[(x + a\cos\theta)\cos\alpha + (y + a\sin\theta)\cos\beta + z\cos\gamma]}\,d\Omega,
\end{aligned}\right\} \quad (12)$$

wenn wir $\psi = 1$ setzen, also auf der unendlich fernen Wellenfläche nach allen Richtungen gleiche Intensität voraussetzen. Für die gespiegelte Welle ergibt sich nach (11):

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{Z}_x^{(2)} &= 0,\\
\mathfrak{Z}_y^{(2)} &= \frac{1}{k^2}\int H^{(2)} e^{-ik[(a\cos\theta - x)\cos\alpha + (y + a\sin\theta)\cos\beta + z\cos\gamma]}\,d\Omega,\\
\mathfrak{Z}_z^{(2)} &= \frac{1}{k^2}\int Z^{(2)} e^{-ik[(a\cos\theta - x)\cos\alpha + (y + a\sin\theta)\cos\beta + z\cos\gamma]}\,d\Omega,
\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

wo $H^{(2)}$ und $Z^{(2)}$ aus (11) zu entnehmen sind. (13) ist der Ausdruck einer Kugelwelle, deren Brennpunkt der Punkt $+a\cos\theta$, $-a\sin\theta$, 0 ist, wie dies die geometrische Optik verlangt. Die Intensitätsverteilung ist indessen jetzt nicht mehr nach allen Richtungen konstant.

§ 5. **Brechung.** Um die Feldvektoren für die gebrochene Welle zu erhalten, wenden wir auf (8) die Formeln (2) an und erhalten so, wenn wir noch beachten, daß

$$\left.\begin{aligned}\sin\alpha &= N\sin\alpha_1, & \cos\alpha &= \sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1},\\ \sin\beta &= \sqrt{1-N^2\cos^2\beta_1}, & \cos\beta &= N\cos\beta_1,\\ \sin\gamma &= \sqrt{1-N^2\cos^2\gamma_1}, & \cos\gamma &= N\cos\gamma_1\end{aligned}\right\} \quad (14)$$

ist:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_{x''}^{(1)} &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1}} e^{i\nu t} m_1 \psi_1 \sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1}\cos\gamma_1\, e^{-ik_1[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_{y''}^{(1)} &= +\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1}} e^{i\nu t} m_1 \psi_1 \sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1}\cos\alpha_1 \frac{\cos\gamma_1}{\sin\alpha_1} e^{-ik_1[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_{z''}^{(1)} &= +\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1}} e^{i\nu t} s_1 \psi_1 \frac{\cos\beta_1}{\sin\alpha_1} e^{-ik_1[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{x''}^{(1)} &= +e^{i\nu t} s_1 \psi_1 \cos\beta_1\, e^{-ik_1[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{y''}^{(1)} &= -e^{i\nu t} s_1 \psi_1 \cos\alpha_1 \frac{\cos\beta_1}{\sin\alpha_1} e^{-ik_1[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{z''}^{(1)} &= +e^{i\nu t} m_1 \psi_1 \sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1} \frac{\cos\gamma_1}{\sin\alpha_1} e^{-ik_1[\cdots]},\\
e^{-ik_1[\cdots]} &= e^{-ik_1[x''\cos\alpha_1 + y''\sin\alpha_1 - f_1]};\\
\psi_1 &= \psi_1(\cos\beta_1, \cos\gamma_1) = \psi(N\cos\beta_1, N\cos\gamma_1);\\
f_1 &= f_1(\cos\beta_1, \cos\gamma_1) = \frac{1}{N} f(N\cos\beta_1, N\cos\gamma_1).
\end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Unter Benutzung von (II) transformieren wir nun wieder auf das Koordinatensystem x, y, z, wobei wir beachten, daß $\frac{\cos\beta}{\sin\alpha} = \frac{\cos\beta_1}{\sin\alpha_1}$ und $\frac{\cos\gamma}{\sin\alpha} = \frac{\cos\gamma_1}{\sin\alpha_1}$ ist. Wir erhalten:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_{x}^{(1)} &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1}} e^{i\nu t} m_1 \psi_1 \sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1}\cos\gamma_1\, e^{-ik_1[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_{y}^{(1)} &= +\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1}} e^{i\nu t}\left(m_1\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1}\cos\alpha_1 - s_1\right)\psi_1 \frac{\cos\beta_1\cos\gamma_1}{\sin^2\alpha_1} e^{-ik_1[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_{z}^{(1)} &= +\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1}} e^{i\nu t}\left(m_1\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1}\cos\alpha_1\cos^2\gamma_1 + s_1\cos^2\beta_1\right)\psi_1 \frac{1}{\sin^2\alpha_1} e^{-ik_1[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{x}^{(1)} &= +e^{i\nu t} s_1 \psi_1 \cos\beta_1\, e^{-ik_1[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{y}^{(1)} &= -e^{i\nu t}\left(m_1\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1}\cos^2\gamma_1 + s_1\cos\alpha_1\cos^2\beta_1\right)\psi_1 \frac{1}{\sin^2\alpha_1} e^{-ik_1[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{z}^{(1)} &= +e^{i\nu t}\left(m_1\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1} - s_1\cos\alpha_1\right)\psi_1 \frac{\cos\beta_1\cos\gamma_1}{\sin^2\alpha_1} e^{-ik_1[\cdots]},\\
e^{-ik_1[\cdots]} &= e^{-ik_1[x\cos\alpha_1 + y\cos\beta_1 + z\cos\gamma_1 - f_1]};\\
\psi_1 &= \psi_1(\cos\beta_1, \cos\gamma_1) = \psi(N\cos\beta_1, N\cos\gamma_1);\\
f_1 &= f_1(\cos\beta_1, \cos\gamma_1) = \frac{1}{N} f(N\cos\beta_1, N\cos\gamma_1).
\end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Die Feldvektoren $\mathfrak{E}^{(1)}$ und $\mathfrak{H}^{(1)}$ für das durch (5) bzw. (6) gegebene beliebige Strahlenbündel endlicher Öffnung nach der Brechung ergeben sich aus (16) durch Integration nach $d\,\Omega_1 = \frac{1}{\cos\alpha_1}\,d(\cos\beta_1)\,d(\cos\gamma_1)$, wobei die Integration wieder in denjenigen Grenzen auszuführen ist, die den Integrationsgrenzen des gegebenen Bündels entsprechen, wenn wir diese den Transformationsgleichungen (14) unterwerfen.

Die so erhaltenen Werte von $\mathfrak{E}^{(1)}$ und $\mathfrak{H}^{(1)}$ können wir nun wieder auf den vom Phasenfaktor $e^{i\nu t}$ befreiten Herzschen Vektor $\mathfrak{Z}^{(1)}$ zurückführen:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{Z}_x^{(1)} &= 0,\\
\mathfrak{Z}_y^{(1)} &= \frac{1}{k_1^2}\int H^{(1)}\,\psi_1\, e^{-ik_1[x\cos\alpha_1 + y\cos\beta_1 + z\cos\gamma_1 - f_1]}\,d\,\Omega,\\
\mathfrak{Z}_z^{(1)} &= \frac{1}{k_1^2}\int Z^{(1)}\,\psi_1\, e^{-ik_1[x\cos\alpha_1 + y\cos\beta_1 + z\cos\gamma_1 - f_1]}\,d\,\Omega,\\
\psi_1 &= \psi_1(\cos\beta_1, \cos\gamma_1) = \psi(N\cos\beta_1, N\cos\gamma_1);\\
f_1 &= f_1(\cos\beta_1, \cos\gamma_1) = \frac{1}{N} f(N\cos\beta_1, N\cos\gamma_1);
\end{aligned}\right\} \quad (17)$$

worin:

$$\left.\begin{aligned}
H^{(1)} &= \frac{2N\cos\beta_1\cos\gamma_1}{\cos\alpha_1\sin^2\alpha_1}\left(\frac{1-N^2\sin^2\alpha_1}{\cos\alpha_1 + N\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1}} - \frac{\cos\alpha_1\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1}}{N\cos\alpha_1 + \sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1}}\right),\\
Z^{(1)} &= \frac{2N}{\cos\alpha_1\sin^2\alpha_1}\left(\frac{\cos^2\gamma_1(1-N^2\sin^2\alpha_1)}{\cos\alpha_1 + N\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1}} + \frac{\cos\alpha_1\cos^2\beta_1\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1}}{N\cos\alpha_1 + \sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1}}\right).
\end{aligned}\right\} \quad (18)$$

Betrachten wir wieder wie oben den speziellen Fall einer vom Punkte $-a\cos\theta$, $-a\sin\theta$, 0 ausgehenden Kugelwelle, für welche bei $\psi = 1$

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{Z}_x &= 0,\\
\mathfrak{Z}_y &= 0,\\
\mathfrak{Z}_z &= \frac{1}{k^2}\int e^{-ik[(x + a\cos\theta)\cos\alpha + (y + a\sin\theta)\cos\beta + z\cos\gamma]}\,d\,\Omega
\end{aligned}\right\} \quad (19)$$

sei, so ergibt sich für die gebrochene Welle nach (17):

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{Z}_x^{(1)} &= 0,\\
\mathfrak{Z}_y^{(1)} &= \frac{1}{k_1^2}\int H^{(1)}\, e^{-ik_1[x\cos\alpha_1 + y\cos\beta_1 + z\cos\gamma_1 + \frac{a}{N}(\cos\theta\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1} + N\sin\theta\cos\beta_1)]}\,d\,\Omega,\\
\mathfrak{Z}_z^{(1)} &= \frac{1}{k_1^2}\int Z^{(1)}\, e^{-ik_1[x\cos\alpha_1 + y\cos\beta_1 + z\cos\gamma_1 + \frac{a}{N}(\cos\theta\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha_1} + N\sin\theta\cos\beta_1)]}\,d\,\Omega.
\end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Setzen wir noch spezieller $\theta = 0$, nehmen also an, daß die Achse der Kugelwelle die Grenzfläche zwischen beiden Medien senkrecht trifft, so wird:

$$f_1(\cos\beta_1, \cos\gamma_1) = -\frac{a}{N}\sqrt{1 - N^2 \sin^2\alpha_1}.$$

Hieraus ergibt sich für die Wellenflächen des Strahlenbündels nach der Brechung die Parameterdarstellung:

$$\left.\begin{aligned} \xi^{(1)} &= \left(-\frac{a}{N}\frac{1}{\sqrt{1 - N^2\sin^2\alpha_1}} + C_1\right)\cos\alpha_1, \\ \eta^{(1)} &= \left(-\frac{a}{N}\frac{1 - N^2}{\sqrt{1 - N^2\sin^2\alpha_1}} + C_1\right)\cos\beta_1, \\ \zeta^{(1)} &= \left(-\frac{a}{N}\frac{1 - N^2}{\sqrt{1 - N^2\sin^2\alpha_1}} + C_1\right)\cos\gamma_1. \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Die Parameterdarstellung für die Wellenflächen der einfallenden Kugelwelle ist:

$$\xi = -a + C\cos\alpha, \quad \eta = C\cos\beta, \quad \zeta = C\cos\gamma.$$

§ 6. Folgerung für die geometrische Optik. Um die genaue Intensitätsverteilung im Innern und in der Umgebung des Strahlenbündels nach der Spiegelung bzw. Brechung zu erhalten, wären die entsprechenden Integrale auszuwerten. Unsere Untersuchungen ergeben indessen auch für die geometrische Optik ein nicht uninteressantes Resultat. Wie aus den vorhergehenden Ausführungen hervorgeht, können wir nämlich die geometrisch-optischen Wellenflächen des an der ebenen Grenzfläche zweier Medien gespiegelten bzw. gebrochenen Strahlenbündels sehr leicht berechnen, wenn die Gleichungen der Wellenflächen des einfallenden Strahlenbündels gegeben sind. Sind diese in Abhängigkeit von $\cos\beta$, $\cos\gamma$:

$$\xi = \xi(\cos\beta, \cos\gamma), \quad \eta = \eta(\cos\beta, \cos\gamma), \quad \zeta = \zeta(\cos\beta, \cos\gamma),$$

so haben wir zunächst zu bilden:

$$f(\cos\beta, \cos\gamma) = \xi\cos\alpha + \eta\cos\beta + \zeta\cos\gamma \quad \left(\cos\alpha = \sqrt{1 - \cos^2\beta - \cos^2\gamma}\right)$$

und sodann:

$$f_1(\cos\beta_1, \cos\gamma_1) = \frac{1}{N} f(N\cos\beta_1, N\cos\gamma_1), \qquad N = \frac{n_1}{n}.$$

Die Wellenflächen des gebrochenen Strahlenbündels ergeben sich[1]) dann zu:

$$\xi^{(1)} = \cos\alpha_1 \left[f_1 - \cos\beta_1 \frac{\partial f_1}{\partial(\cos\beta_1)} - \cos\gamma_1 \frac{\partial f_1}{\partial(\cos\gamma_1)}\right] + C_1 \cos\alpha_1,$$

$$\eta^{(1)} = \cos\beta_1 \left[f_1 - \left(\cos\beta_1 - \frac{1}{\cos\beta_1}\right) \frac{\partial f_1}{\partial(\cos\beta_1)} - \cos\gamma_1 \frac{\partial f_1}{\partial(\cos\gamma_1)}\right] + C_1 \cos\beta_1,$$

$$\zeta^{(1)} = \cos\gamma_1 \left[f_1 - \cos\beta_1 \frac{\partial f_1}{\partial(\cos\beta_1)} - \left(\cos\gamma_1 - \frac{1}{\cos\gamma_1}\right) \frac{\partial f_1}{\partial(\cos\gamma_1)}\right] + C_1 \cos\gamma_1.$$

Bei den Ausdrücken (11) für das gespiegelte Strahlenbündel unterscheidet sich die auftretende Exponentialfunktion von derjenigen, die in den Ausdrücken (5) des einfallenden Bündels auftritt, nur im Vorzeichen von $\cos\alpha$, d. h. die Wellenfläche des an der ebenen Grenzfläche zweier Medien gespiegelten Strahlenbündels ist die gleiche wie die des einfallenden, ist aber gleichfalls an der ebenen Grenzfläche gespiegelt.

Potsdam, im September 1926.

[1]) J. Picht, l. c. S. 705.

Berichtigung

zu der Abhandlung „Die Elektronenaffinität des Wasserstoffs" von I. Kasarnowsky[1]).

Auf S. 14 muß es heißen:

Während (bei gegebenem Gittertypus und Ionenladung) die elektrostatische Energie A durch das Molekularvolumen bestimmt wird (Madelung), hängt der nichtelektrostatische Anteil B vom Ionenbau ab und bleibt vorläufig der exakten theoretischen Berechnung unzugänglich.

[1]) ZS. f. Phys. 38, 12, 1926.

Autorenregister.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

NEUNUNDDREISSIGSTER BAND

ERSTES HEFT

MIT 14 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 21. SEPTEMBER 1926)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1926

Die **Zeitschrift für Physik**

erscheint zwanglos in einzelnen Heften, die zu Bänden von 60 Bogen vereinigt werden

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23/24, zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Die Verfasser erhalten von Arbeiten bis zu $1^1/_2$ Druckbogen Umfang 100 Sonderabdrucke, von größeren Arbeiten 50 Sonderabdrucke kostenfrei, weitere gegen Berechnung.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn **Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstr. 28.**

39. Band. # Inhalt. **1. Heft.**

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.=Ges., Braunschweig

ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

NEUNUNDDREISSIGSTER BAND
ZWÖLFTES HEFT
MIT 10 TEXTFIGUREN
(ABGESCHLOSSEN AM 20. NOVEMBER 1926)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN
1926

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften, die zu Bänden von 60 Bogen vereinigt werden.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23 24, zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Die Verfasser erhalten von Arbeiten bis zu $1^1/_2$ Druckbogen Umfang 100 Sonderabdrucke, von größeren Arbeiten 50 Sonderabdrucke kostenfrei, weitere gegen Berechnung.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn **Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstr. 28.**

39. Band. **12. Heft.**

Inhalt.

Hierzu eine Beilage vom Verlag Julius Springer in Berlin W 9

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig

